

# 國立交通大學

物理研究所

碩士論文

高分子近紅外光偵測器與應用

Polymer Near-Infrared Photodetector and its application



研究生：張嘉佑

指導教授：孟心飛 教授

冉曉雯 教授

洪勝富 教授

中華民國九十九年六月

高分子近紅外光偵測器與應用

Polymer Near-Infrared Photodetector and its application

研究生：張嘉佑

Student : Chia-Yu Chang

指導教授：孟心飛

Advisors : Hsin-Fei Meng

冉曉雯

Hsiao-Wen Zan

洪勝富

Sheng-Fu Horng

國立交通大學

物理研究所



Submitted to Institute of Physics  
College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Physics

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

# 高分子近紅外光偵測器與應用

學生：張嘉佑

指導教授：孟心飛 教授  
冉曉雯 教授  
洪勝富 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘 要

本論文為實現有機高分子用於新穎光電元件之應用。有機高分子具有製程簡單、低成本、低溫製程、可大面積化以及最具突破的可撓曲性質，促成新世代軟性光電產業的發展。我們希望藉此優勢，未來能製作出陣列化大面積的光偵測器。同時我們也認為，使用近紅外光作為光偵測器接收訊號的波段是最適當的選擇，因為近紅外光具有不易被散射的特點，使得偵測距離可以較遠。然而，通常有機材料本身的能帶間隙普遍較大，其吸收或是放光的範圍介於紫外光到可見光。若是以其他可吸收近紅外光的材料作為主動層材料，其電性又不見得優良。有鑒於此，本論文將簡介本實驗室提出的一種製程簡單、成本低廉、可簡單調變吸收波段之光偵測器。

首先，我們以目前常見的有機太陽能電池吸光材料作為我們的主動層材料。在此塊材厚度為數百奈米時，其 IPCE 雖然很高，但僅止於 650 nm 以前的範圍。若是漸漸增厚達數微米，其 IPCE 反應的範圍會越往紅外光移動，最長可達 1000 nm。並且在某個厚度時，我們可以輕易調變施加的偏壓以選擇光偵測器反應之波段。本論文也藉助本實驗室在太陽能電池理論計算的專長，分析此類型光偵測器於不同厚度時，對於可見光以及近紅外光的反應。

本論文也將此種元件用於我們所自行架設的距離感測器。距離感測器的組成有有機發光二極體、有機光偵測器、近紅外光轉換膜以及可見光濾光片。本論文模擬我們的距離感測器加入塑膠透鏡時能否增加光電流，並於實際反射式的距離感測方面使用自製之 PDMS 透鏡得到不錯的效果，光電流約為未加透鏡時的兩倍。這個改良簡化了後端電路在設計時的難度，並提升應用價值。

# Polymer Near-Infrared Photodetector and its application

student : Chia-Yu Chang

Advisors : Dr. Hsin-Fei Meng  
Dr. Hsiao-Wen Zan  
Dr. Sheng-Fu Horng

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

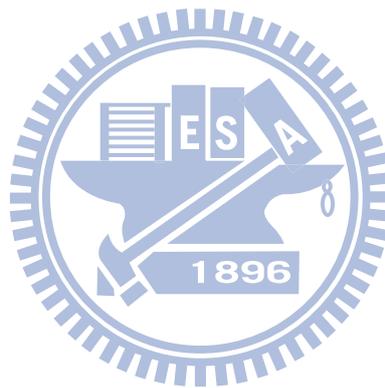
## ABSTRACT

This dissertation aims to realize the applications of conjugated polymers in novel optoelectronic devices field. Conjugated polymers promote the evolutions of flexible optoelectronic industry due to the possibilities of easy fabrication, low-cost, low-temperature fabrication, large-area, and flexibility. We want to fabricate high density large-area array photodetectors by the benefits above in the future. We consider that photodetector receive the signal by near-infrared light is the most appropriate choice due to longer sensing distance. Band gaps of organic materials are large, however, the emission and absorbtion of organic materials are usually between ultraviolet and visible light. The electrical property is not generally excellent for the materials that can adsorb near-infrared light to be active layers. Herein we report a photodetector that has the advantages: easy fabrication, low-cost, and the photo-response can be continuously adjusted.

For the active layer, we use famous materials of organic solar cells at the present day. We can obtain the high IPCE value when the thickness of active layer is around hundreds of nanometers, but it can't absorb wavelength larger than 650 nm. As the thickness of the active layer increases to few micrometers, the photo-response moves to near-infrared range. Besides, we can easily tune the applied voltages to choose the range of photo-response at some thicknesses. We also use the theorem of solar cells to analyze the visible and near-infrared photo-responses for the photodetectors at different thicknesses.

Finally, we fabricate the photodetectors on homemade proximity sensors. The integration

of the proximity sensors are organic light-emitting diodes, organic photodetectors, color conversion layers and color filters. In this dissertation, we also simulate that PDMS lens add in proximity sensors can increase photo current or not, and we can obtain good results by homemade PDMS lens in actual proximity sensing, the photo current is twice since we used PDMS lens. This improvement on proximity sensors simplify the design of circuit, and promote the value of applications.



## 致 謝

回顧我當初考取交大，從嘉義北上尋找喜歡的實驗室，一直到口試結束的那一刻，這過程充滿了不少“酸甜苦辣”的回憶。然而時光匆匆，三年的回憶卻有太多人需要感謝，因此我不會只謝天的。

感謝孟老師，當時我三顧辦公室，而老師願意在百忙之中與我面談，最後也如願以償進入有機半導體實驗室，至今我仍記得老師寄給我的信上寫著“歡迎加入我們的團隊”。老師在實驗上的指導以及口試所給予的意見使我獲益良多，真的“啾甘心 A”。在我受傷住院時，老師與學長還撥空來探病，看到那時的你們已經開了數小時的會，疲累之下還專程跑來實在很感動。感謝冉老師，親切的為人以及口試的指導與意見，祝老師早日升教授。感謝童心未泯的洪老師，雖然平常不多相處時間，而老師對科學研究保持的熱忱還有和藹的為人是我該多加學習的。現在實驗室的研究有了三位老師的帶領，預祝往後能看到更豐碩的成果。感謝林俊源老師，講授固態物理課時的認真與清楚解析，不管是圖表或公式都有很精闢的分析，並透過與我們互動加強學生的觀念，也感謝林老師口試給予的問題與意見，比較可惜的是在我腳受傷之後沒辦法繼續跟老師一起打壘球。

悶騷與嚴謹的個性是一種奇怪的組合，然而我在本實驗室“強”字輩的趙宇強學長都看到了，其實有時候突如其來的搞笑還讓我滿傻眼，可是一旦操作在一般模式就很可怕，擁有“人肉 paper 搜尋機”與“國科會計畫產生器”的封號可不是蓋的。從我初進實驗室就由他負責帶領，以及進行實驗的規劃，慧我良多，也恭喜他即將要邁入生另一階段，娶得美人歸。另一位也帶我進入實驗室狀況的是擁有娃娃臉，阿姨看了都滿意的陳俊宇學長，自從他做電晶體的速度超越強哥之後就成本實驗室製程速哥，也希望以後有機會能再跟他打壘球。碩一時帶我們做實驗的劉紋杏學姐加上以小蜜蜂裝扮出名的劉建成學長，看到小草莓跟強哥鬥嘴還有 CC6 被大家調侃就充滿了歡樂。

另一個“強”字輩的就是 LED 組的曾信榮學長，常常要應付廠商還有計畫跟 paper，然後還要幫我們修改實驗流程，之所以能這麼順利完成論文也是歸功於學長的幫助。而有時候敢放膽讓我們去做實驗也是強的原因之一，他的心臟真的夠大顆。信榮與強哥一樣是本實驗室“啾甘心 A”大學長，祝他工作順利、升官發財，還有早日聽到喝喜酒的消息。感謝陳恩禎學長，很完整也很迅速的將負責的研究主題交接給我，使我不

至於過了很久才上手，對於製程與量測的細節也一一跟我說明，節省了相當多的時間，祝你接下來的研究順利，早日畢業。李冠成學長雖然只與我們相處了一年多就回到電子所，可是有時候還是願意回來指導我們、修改文章之類的，時而帶點心或飲料來請客，客氣都變成他的代名詞了。還有祝本實驗室大正妹韻茹與仁君學姐，跟“蕭淨疼”也就是錕哥早日畢業。已經在業界工作的楊博與佩妤學姊祝你們一切順利。辛苦各位學長姐了！

還有感謝炫揮、唐牛、振豪、正忠、韋仁、怡成、孟哲、益誠，每次做實驗能把氣氛搞得這麼嗨，還有一堆八卦跟話題可以扯。還有 solar cell 組負責的福利社，讓我每次去清大做實驗都有得吃，還有借儀器、拿耗材、帶我量測。每次講到胖達就讓我想到實驗做到半夜時，為了提振精神而大聲唱歌接龍，還有吃臭豆腐，講到臭豆腐就先順便謝謝老闆，每次吃麵線都讓我吃到飽，臭豆腐也是全台灣最好吃。宵夜組的其他成員還有展示片一哥小黑，說實在的，常常有人陪我做實驗到那麼晚就覺得很溫馨，也祝你接下來的博班之路順利。帥氣的小黏黏也是當然成員，很佩服你每次都能把普通的 meeting 報告說得這麼生動，我的口條跟你相比大概要砍掉重鍊，未來的老師，下一代的教育就有勞你了。聖佳是話題發球機，有他在就不會無聊。宗祐是好人加大自然愛好者，我想你應該很有興趣幫 Discovery 拍個台灣山岳特輯吧！還有跟文興合作真是幫我不少忙，沒有他本篇論文就不會這麼好生產，季庭妹也是幫了很大一個忙，沒想到妳們做的理論模擬這麼的好用，這應該是能發表到 APL 的臨門一腳，也祝妳越來越漂亮。然後張小妹也是假日常見的班底，感謝妳跟化學所許千樹老師實驗室的小毛學長給我的幫助，希望妳工作順利。小毛學長真的很親切很熱情，時常非義務性的特地到地下室來問我需不需要幫忙，還有跟我討論問題。還有電控所趙昌博老師實驗室阿德學長跟李俊德同學，在短時間之內讓我能對模擬軟體上手。

還有各位學弟妹們，小胖、以撒、韋嵐、昌曜、勝揚、圓派、海龍勾勾、石師父、牛哥、柯柯、浩文、宗翰、博捷、宇帆、詠翔、薪評、馨合、耀文、文佳，感謝在這段期間有你們相陪，給要數饅頭或要服研發替代役的你們，祝大家一路順風。至於要拿 Ph.D 學位的以及邁入碩二的，只要能 hold 住，就沒什麼好怕了。

謝謝實驗室歷屆的助理，筱儀、馨儀、欣鳳姐，做實驗之餘還能跟美女聊天還真是一項福利，謝謝你們給予的幫助，辛苦了！

希望以後還能繼續跟大家保持聯絡！

與我一起從嘉義負笈北上的大學同學們，感謝你們來到新竹也一直陪伴，叔安、士

安、一哥、文澤、榮媽、舒淳還有 kk，有時見面能聊天哈啦解悶打球，或是偶而聚餐，也讓我在新竹多了一點親切感。

同樣的，我的高中同學們，can、過動、祥哥、阿瑄、黃金腳，沒想到在畢業前夕居然能找到時間聚聚，也聽到好多同學的一些現況喔，大家也很緬懷高中那段搞笑的時光。而已畢業的奕丞、小龜跟紅茶就可惜了，沒一起聚到，希望以後會有第 N 次同學會。

感謝我的大學同學們，不管是嘉義幫、台南幫還是其他在台北、台中或桃園的人，與來到新竹幫的各位一樣都會互相關心，是聊天的對象也是找資料的好幫手。特別感謝我的萬年室友，系上人氣王信達，每次都提供住處給我在嘉義過夜。還有大學學長們，宗諭、哲嘉、阿福、武雄在我找工作時無私地給了很多建議與分析。以及嘉大系壘的學弟們，每次回去嘉大打 OB 賽總能感受到你們歡迎老人回去打球，每次看你們打大物盃的表現也讓我覺得身為其中一份子相當令人驕傲。還有謝謝 today，妳真是系壘的媽，送的吊飾我很喜歡。

謝謝我碩二的室友們的關心及幫助，有勞 jason 跟黃宣翰時常幫我跑腿買飯，還有陳奕甫提供的水果或美食。

謝謝教官們的幫忙，讓我在受傷時就有照應，李耀威教官自始至終都相當關心我的復原狀況，也都會給予幫助，有他的大力幫忙才讓我如此簡便，以及幫我處理兵役問題的教官。還有我的主治大夫鄭智庭醫師高明的醫術，並且保證我會復原的原本一樣。還有謝謝醫師的助理以及照顧我的護理師們耐心的講解以及照護，使我有信心繼續從事運動。

謝謝一餐自助餐阿姨們的幫助，之前受傷時都幫我打菜、處理餐盤。水果部的阿姨時常半買半相送，水果盒俗擱大碗。還有麵包店阿姨常常給我優惠價，我想老闆應該不會看到這句話。謝謝女二舍自助餐的老闆，還有領班偉哥時常給我多一道主菜還只算我半張國父，我想老闆看到也沒關係，反正領班夠威。以及飲料店老闆跟阿姨，跟阿姨買薏仁湯最划算了。

最後要謝謝我的父母，平常給予的關心跟鼓勵是我成長中的依靠，給我的自由度也相當高，謝謝你們。還有我的妹妹，時常給我一些好康情報。謝謝我的親切的爺爺奶奶跟嬸婆，奶奶包的肉粽最好吃了。還有謝謝外婆，我會謹記您每次給我的叮嚀。

九局下半結束後，休息一下，又即將迎接下一場比賽，感謝交大的環境與老師們，使我得以累積能量，以更有自信的態度、寬廣的視野面對這個世界。這是人生中三分之一的轉捩點，也代表還有三分之二的拼圖等待我們完成。再見！交大，風城。

# 目 錄

摘要	i
ABSTRACT	ii
致謝	iv
目錄	vii
表目錄	x
圖目錄	xi
<b>第一章 緒論</b>	<b>1</b>
1.1 前言 .....	1
1.2 有機材料 .....	2
1.2.1 小分子材料 .....	2
1.2.2 高分子材料 .....	3
1.2.3 有機材料的優勢 .....	3
1.3 基本有機光電元件 .....	5
1.3.1 Organic light-emitting diodes .....	5
1.3.2 Organic photovoltaics and organic photodetectors .....	6
1.4 研究動機與目的 .....	10
1.5 論文架構 .....	10
<b>第二章 理論背景</b>	<b>12</b>
2.1 有機材料的特性 .....	12
2.1.1 共軛高分子軌域與鍵結 .....	12
2.1.2 共軛高分子能態與導電率 .....	13
2.1.3 有機材料與金屬介面的能帶關係 .....	15
2.1.4 電荷載子注入與傳輸 .....	17
2.1.5 Excitons .....	19
2.1.6 Exciplex .....	19
2.2 有機發光二極體原理 .....	21
2.2.1 螢光與磷光 .....	21
2.2.2 有機電激發光機制 .....	22

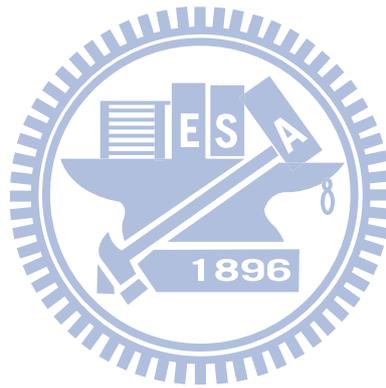
2.3	近紅外光轉換膜發光原理 .....	23
2.4	有機近紅外光偵測器原理 .....	24
2.5	光學理論 .....	25
2.5.1	光度學 .....	26
2.5.2	TracePro 光學分析軟體簡介 .....	28
<b>第三章</b>	<b>材料介紹、實驗製程與量測</b> .....	<b>30</b>
3.1	材料介紹 .....	30
3.1.1	電洞注入材料 (HIL) / 電洞傳輸材料 (HTL) .....	30
3.1.2	有機發光二極體主動層材料 (Emission layer: EML) .....	31
3.1.3	近紅外光轉換膜材料 .....	31
3.1.4	有機光偵測器主動層材料 .....	32
3.1.5	陽極材料 .....	33
3.1.6	陰極材料 .....	34
3.1.7	塑膠透鏡材料 .....	34
3.2	實驗流程簡介 .....	35
3.3	ITO 基板蝕刻 .....	36
3.4	有機發光二極體元件製作 .....	37
3.5	有機光偵測器元件製作 .....	38
3.6	近紅外光轉換膜與可見光濾光片製作 .....	39
3.7	塑膠透鏡製作 .....	40
3.8	元件封裝與量測 .....	40
3.8.1	元件封裝 .....	40
3.8.2	有機發光二極體光電特性量測 .....	41
3.8.3	輔助光學薄膜特性量測 .....	42
3.8.4	有機光偵測器光電轉換效率量測 .....	44
3.8.5	距離感測器量測 .....	45
3.8.6	有機光偵測器頻率響應量測 .....	46
<b>第四章</b>	<b>實驗結果與討論</b> .....	<b>47</b>
4.1	實驗設計簡介 .....	47
4.2	近紅外光轉換膜之特性與光源選取 .....	48

4.3	簡易可見光濾光片製作 .....	50
4.4	以 P3HT:PCBM 製作近紅外光偵測器 .....	51
4.4.1	簡介 .....	51
4.4.2	UV-visible 與 IPCE 量測 .....	53
4.4.3	以理論模擬有機光偵測器之特性 .....	56
4.4.4	有機光偵測器之頻率響應量測結果 .....	58
4.5	以 TracePro 模擬塑膠透鏡之光學特性 .....	60
4.6	近紅外光距離感測器實際量測 .....	65
<b>第五章</b>	<b>結論</b>	<b>70</b>
	<b>參考文獻</b>	<b>72</b>



## 表 目 錄

表 2.1	光度學與輻射度學的對應名稱與單位 .....	26
表 3.1	PLED 的電洞傳輸層與發光層製程參數 .....	38
表 3.2	PPD 的主動層製程參數 .....	39
表 4.1	在可見光區或紅外光區之總電流密度以及復合電流密度 .....	58
表 4.2	PLED 光源的模擬參數 .....	61
表 4.3	Lens 與 PLED 光源距離以及有無緩衝層之參數 .....	64
表 4.4	未使用透鏡做近紅外光距離感測之結果 .....	66
表 4.5	直射式距離感測使用透鏡前後之結果 .....	68
表 4.6	反射式距離感測使用透鏡前後之結果 .....	69



## 圖 目 錄

圖 1.1	常見的小分子材料結構圖 .....	2
圖 1.2	新興有機半導體產業 .....	4
圖 1.3	Diamine 結構圖與元件結構示意圖 .....	6
圖 1.4	有機發光二極體在結構上演進的示意圖 .....	6
圖 1.5	Siemens 發表的可撓式有機太陽能電池 .....	7
圖 1.6	Four device architectures of conjugated polymer-based photovoltaic cells .....	8
圖 1.7	MEH-PPV 與 PCBM 的結構圖 .....	9
圖 1.8	Metal-insulator-metal (MIM) picture of organic diode device function .....	9
圖 2.1	Period doubling in dimerized chain .....	12
圖 2.2	反式聚乙炔的結構式與鍵結示意圖 .....	13
圖 2.3	共軛分子系統的電子特性 .....	14
圖 2.4	能帶大小與導電性質之關係 .....	14
圖 2.5	一般物質導電率的範圍 .....	14
圖 2.6	金屬與 n-type 半導體的能帶圖 .....	16
圖 2.7	金屬與 n-type 及 p-type 半導體在不同偏壓下的能帶圖 .....	16
圖 2.8	金屬電極與有機介面兩種可能的注入限制機制 .....	18
圖 2.9	Exciton 的示意圖 .....	20
圖 2.10	Exciplex 的示意圖 .....	20
圖 2.11	單重態與三重態 excitons 之比較 .....	21
圖 2.12	Jablonski Energy Diagram .....	22
圖 2.13	有機電激發光基本步驟 .....	22
圖 2.14	無機 P-N 接面二極體光偵測器 .....	24
圖 2.15	有機光偵測器能帶圖 .....	24
圖 2.16	有機近紅外光偵測器能階圖 .....	25
圖 2.17	照度示意圖 .....	27
圖 2.18	立體角與發光強度示意圖 .....	27
圖 2.19	輝度示意圖 .....	28
圖 2.20	Lambertian 光源示意圖 .....	28

圖 3.1	PEDOT 與 PSS 的結構圖.....	30
圖 3.2	CTFB 的結構圖.....	31
圖 3.3	Super yellow 的結構圖.....	31
圖 3.4	PVP 的結構圖.....	31
圖 3.5	LDS 798 的結構圖.....	32
圖 3.6	P3HT 結構圖.....	32
圖 3.7	PCBM 結構圖.....	33
圖 3.8	P3HT、PCBM 與其他有機材料在標準太陽光譜下的吸收比較圖.....	33
圖 3.9	PDMS 結構圖.....	34
圖 3.10	實驗流程圖.....	35
圖 3.11	蝕刻完成的 ITO 基板示意圖.....	36
圖 3.12	PLED 蒸鍍完成示意圖.....	38
圖 3.13	PPD 蒸鍍完成示意圖.....	38
圖 3.14	封裝完成示意圖.....	40
圖 3.15	有機發光二極體光電特性量測系統.....	41
圖 3.16	PL efficiency 實際量測系統.....	42
圖 3.17	UV-Visible 光譜儀示意圖.....	43
圖 3.18	UV-Visible 光譜實際量測系統.....	43
圖 3.19	IPCE 實際量測系統.....	44
圖 3.20	距離感測示意圖.....	45
圖 3.21	頻率響應量測示意圖.....	46
圖 4.1	LDS 798 的吸收、放光與 PL 光譜.....	49
圖 4.2	PLED 與近紅外光轉換膜之光譜圖.....	49
圖 4.3	PLED 加上近紅外光轉換膜前後之光譜圖.....	50
圖 4.4	不同厚度的 P3HT 吸收光譜圖.....	51
圖 4.5	不同厚度的 PPD 之 IPCE 與 P3HT : PCBM 吸收光譜.....	52
圖 4.6	不同厚度的材料吸收光譜.....	54
圖 4.7	不同厚度的元件之 IPCE 與暗電流.....	55
圖 4.8	主動層厚度為 8.3 $\mu\text{m}$ 的元件之復合速率.....	57
圖 4.9	光偵測器之頻率響應於不同厚度之主動層.....	59

圖 4.10	PDMS lens.....	60
圖 4.11	幾種塑膠透鏡的架設方式示意圖.....	61
圖 4.12	PLED 光源加上 lens 後的示意圖.....	62
圖 4.13	半球形凸透鏡加上緩衝層前後之光線走向.....	62
圖 4.14	模擬 PLED 光源加上 r=10 mm 半球形之 lens 前後的照度.....	63
圖 4.15	以 PDMS 製作出的半球形凸透鏡.....	64
圖 4.16	反射式距離感測的示意圖.....	65
圖 4.17	以 RP 158 製作之單、雙層 PLED 元件特性比較圖.....	67
圖 4.18	以 Green B : RP 158 製作不同比例之 PLED 元件特性比較圖.....	67
圖 4.19	利用透鏡做直射式距離感測示意圖.....	68
圖 4.20	利用透鏡做反射式距離感測示意圖.....	69



# 第一章 緒論

## 1.1 前言

智慧型機器人是一種多功能的多軸全自動或半自動機械裝置，可透過程式化動作執行各項生產活動，或結合人工智慧與感測技術的應用，提供人類生活、健康、安全、娛樂等方面的服務。

在先進國家人口老化過程所引發的社會福利、醫療照護及各種公共服務需求已經漸漸浮現，從科技面來看，透過智慧型機器人的輔助，使高齡化人士能健康、舒適及安全地生活，是各國重視的課題。

目前國內廠家發展智慧型機器人相關設備，包含產業用機械手臂、機械取放裝置、無人搬運裝置、自動倉儲與其他相關設備等等，機器人相關設備 2005 年產值規模估計約新台幣 140 億元，現在讓機器人從事與人更相關的工作逐漸受到重視，其中以智慧型家庭清潔、休閒娛樂、商業用、醫療照護等機器人最具市場潛力與重視[1]。

基本上，服務型智慧型機器人目前的用途大概分兩種情況：其一為取代骯亂、危險環境或重複無趣的人力勞務，如製造、檢測、火災滅火、救難、警用偵查、危險爆裂物拆除、軍事防衛、建築結構物（地下水道…等）檢查、環境清潔維護、公共場所的廣告、辦公室及醫院的文件與物品傳遞、重複無趣的清掃整潔等應用。其二是執行、幫助與輔助人類行為以減低因功能喪失所導致的行為不便性，增加生活環境舒適，如傷病患者看護、導盲、玩具、輪椅、餐飲服務、老年與殘障協助等。

由於機器人應用日趨重要，近年來，本實驗室也投入相當多人力與資源研究相關應用範圍，例如：距離感測器與壓力感測器。距離感測器可用於家用清潔機器人、火場救援機器人，或是任何需要判定距離以便執行任務的機器人身上。因此，本實驗室藉著對有機材料的了解與經驗，試著開發出有機距離感測器。而本論文特別討論有機距離感測器內的其中一項元件—高分子近紅外光偵測器。

在 1.2 節裡，簡要的敘述一些有機材料，並說明有機材料的優勢及缺點。1.3 節介紹了目前幾種基本有機電子元件，包含了有機發光二極體 (organic light-emitting diodes,

OLED)、有機太陽能電池 (organic photovoltaics) 以及有機光偵測器 (organic photodetectors)。1.4 節則是從現在科技發展的趨勢結合本實驗室到目前的研究成果所提出的研究動機及目的。最後，在 1.5 節簡單的說明本論文的架構。

## 1.2 有機材料

有機物質就存在於我們的生活之中，而生物也是由許許多多的有機物所組成。舉凡食衣住行都跟它相關，例如：食物、紡織物、土壤，以及因為人類文明進展所發明的各類石化產品，如：石油及隨處可見的塑膠製品。但這之中，唯有極少數的材料具有半導體特性，或是可用於光電元件，而我們就稱它們為有機光電材料。若將有機光電材料分類，可分為小分子材料與高分子材料。

### 1.2.1 小分子材料

所謂的小分子材料是由數個到數百個原子所組成，其分子量小於  $1000 \text{ amu}^1$ [2]。以下簡介三種大家所熟知的小分子材料，並將結構圖列於圖 1.1。第一種為anthracene，是最早被研究的藍光發光材料，雖然其固體可獲得不錯的量子效率，但成膜後會因為結晶而導致不穩定。第二種為tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum (Alq3)，Alq3 為有機發光二極體中所常見的電子傳輸材料及綠光發光材料，其成膜方式是以真空蒸鍍製程。第三種為pentacene，為p-type transistor裡常見的有機半導體材料，其hole mobility於有機場效電晶體 (organic field-effect transistor) 可達  $5.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  以上。

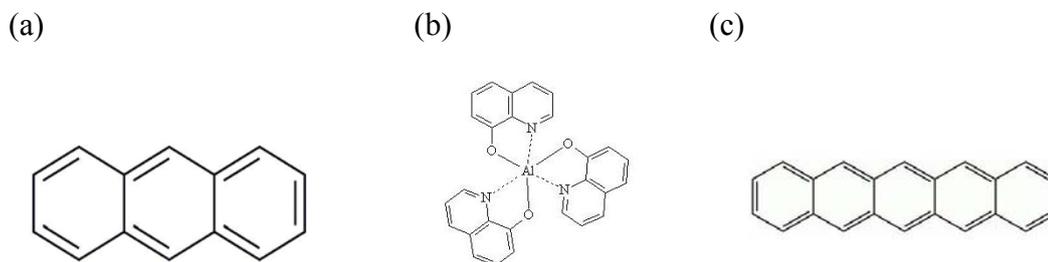


圖 1.1 常見的小分子材料結構圖：(a) Anthracene; (b) Tris (8-hydroxyquinolinato) Aluminum (Alq3); (c) Pentacene。

<sup>1</sup>一個 atomic mass unit (amu) 為  $1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ，相當於一個質子或中子的重量。

## 1.2.2 高分子材料

顧名思義，高分子就是由許多小分子單元重複連結而成的大分子。一般而言，可以聚合成高分子的小分子，稱為單體 (monomer)。重複的小單位可能是規則排列的，例如只有某個單體所組成的長鏈  $[A]_n$ ，或是多種單位重複排列  $[AAABBCCC]_n$  或是不規則的排列。這些高分子可能是簡單的聚乙炔 (polyacetylene)、常見的塑膠，就連生物體內複雜的 DNA 都屬於高分子。

然而，就如前文所提到的，並非所有有機物質皆可用於光電元件，這都是因為高分子本身具有導電度極低的缺點。如果沒有歷史上那一次實驗失誤的偶然，高分子材料或許還不會有現今這麼突破性的發展。

在 1970 年代，日本化學家白川英樹 (Hideki Shirakawa) 找到一個合成聚乙炔的新方法。令人驚喜的是，某次由於疏忽，多加了一千倍的催化劑，這因此形成一個漂亮的銀色薄膜 -- 順式聚乙炔。同時，化學家笛米德 (A.G. McDiarmid) 和物理學家希格 (A.Heeger) 正在研究有金屬光澤的無機高分子硫化氮  $(SN)_x$ 。笛米德在一次東京的研討會裡提到這項研究，後來白川和笛米德有機會碰面討論，當笛米德聽到白川發現了具銀色光澤的有機高分子，就邀請他到賓夕法尼亞大學 (University of Pennsylvania) 訪問。白川以及來自台灣的博士後研究員姜傳康藉著加碘蒸氣改變聚乙炔的性質，令他們驚訝的是，順式聚乙炔的導電度因此增加了一百萬倍。第一個導電高分子就此誕生！

這項結果也發表在 *The Journal of Chemical Society, Chemical Communications*[3]，並且為 Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid, and Alan J. Heeger 贏得了 2000 年的諾貝爾化學獎[4]。

## 1.2.3 有機材料的優勢

在無機材料發展如此成熟且多元的狀態下，為何世界上還有這麼多的學者與業界競相研究有機材料？因為有機材料其製程簡單、低成本、低溫製程、可大面積化以及最具突破的可撓曲性質，開啟了新世代軟性光電產業的發展。

例如有機發光二極體已有現成的產品，由於自發光性、廣視角、高對比、低耗電、高反應速率、全彩化、製程簡單等優點，可說是獲得消費者青睞的原因。並且自發光性的優點，不像傳統液晶螢幕需要厚重的背光模組，變的輕薄許多。Sony 已在 2008 年發表了 OLED 電視，如圖 1.2 (a)。照明產業也是 OLED 發展的新方向[5]，如圖 1.2(d)。

促成可撓式光電元件，功不可沒的是有機薄膜電晶體 (organic thin film transistors, OTFT) 的發展。與 OLED 相同的，OTFT 製程方式也有真空沉積或溶液製程，溶液製程裡又可細分為旋轉塗佈法 (Spin Coating)、液滴塗佈法 (Dip Coating)、噴墨列印法 (Ink Jet Printing)、網版印刷法 (Screen Printing) 與捲軸式製程 (Roll-to-Roll)。所以不像無機半導體材料製程往往都要 350°C 以上，有機半導體可在室溫下生產，這也是為何可用耐熱性較差，但卻便宜且具有良好韌性的塑膠基板，如圖 1.2 (b)。

雖然有機半導體與軟性電子世代的來臨，有機材料相較無機材料仍有導電率低、有機材料 lifetime 短的劣勢。目前我們必須改進其本質上的缺點，並找尋更多有機材料可展現其優勢的應用。



圖 1.2 新興有機半導體產業：(a) Sony OLED 電視；(b) Sony 發表的首款全彩主動式 OLED；(c) Universal Display Corp 發表的可撓曲顯示器；(d) GE 發表 OLED 照明；(e) Art Lebedev 工作室發表的 OLED 鍵盤[5]。

## 1.3 基本有機光電元件

目前被大量研究及發展的有機光電元件大致上有 OLED, OTET 以及 organic photovoltaics。且因近年來世界各地從事有機材料的研究人員遽增，使得各種元件又有為數眾多的結構型態。茲因才疏學淺，不敢野人獻曝，以下僅向各位讀者介紹幾種簡單的元件結構以及概念。

### 1.3.1 Organic light-emitting diodes

過去發光二極體 (LED) 產品大都侷限於無機半導體材料。1963年，P. Pope等人在 20 mm 厚的 anthracene 單晶上，施以高達 400 V 的偏壓，觀察到電激發光 (Electroluminescence) 現象。1987年，Kodak 公司的鄧青雲博士 (Dr. Ching W Tang) 與 S. A. VanSlyke 以簡易的蒸鍍製程，將 Alq<sub>3</sub> 及 diamine (圖 1.3 a) 製成雙層非晶 (amorphous) 有機薄膜的元件 [6]，結構如圖 1.3 (b)，此時的元件具低操作電壓、高效率的特性 [7, 8]。1990年，英國劍橋大學 J. H. Burroughes 等人研發出共軛高分子 poly phenylene vinylene (PPV) PLED 元件後 [9]，OLED 和 PLED 相關之研發與應用產品即開始蓬勃發展。由於在研究方面有了重大的突破，因而引起全球超過 80 個公司加入 OLED 顯示技術開發的行列；其中，日本方面鍾情於小分子系統，而歐美方面則較著重於高分子系統。

由於早期 OLED 結構上的主動層只有一層有機發光層，在效率及亮度上仍有相當大的進步空間。因此，科學家開始試著加入電子傳輸層 (electron transporting layer, ETL) 及電洞傳輸層 (hole transporting layer, HTL) 的設計，這樣的好處是可解決單層元件的有機發光層厚度的問題。因為太厚則不易導電，而太薄會因為電子與電洞移動速率不同，而使電子-電洞對 (或者稱為激子, exciton) 再結合的地方靠近電極，造成光的淬息 (quenching) 其他還有結構加入了電洞注入層 (hole injection layer, HIL) 或電子注入層 (electron injection layer, EIL) 以改善電子與電洞在 HTL 及 ETL 與電極界面的傳遞，或夾入阻隔層 (blocking layer, BL) 增加電荷載子在界面的濃度，以增加電子與電洞在發光層中複合的機率。其他還有較複雜藉由摻雜以提升電子與電洞濃度的 p-i-n 結構 [10]。而溶液製程的多層 PLED 也已經實現 [11]。圖 1.4 為有機發光二極體在結構上演進的示意圖 [12]。

然而，隨著元件結構多層化，其製程步驟就越繁雜，對於有機元件達到量產的條件越顯挑戰，這也是各路研究人員所亟欲克服的課題。

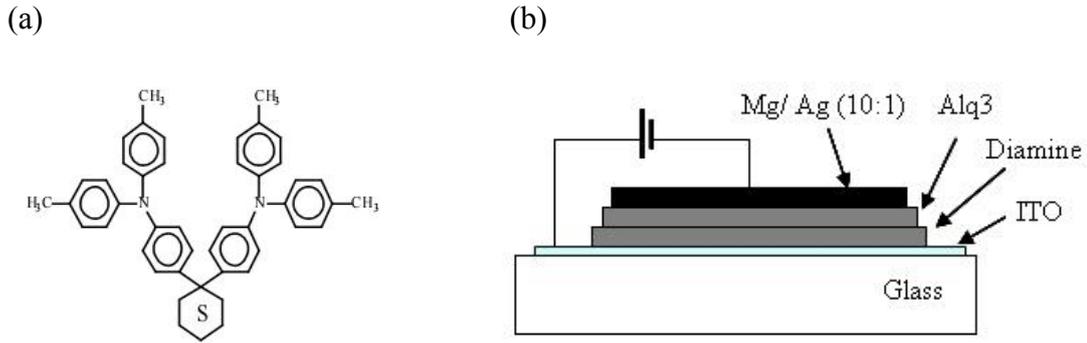


圖 1.3 (a) Diamine 結構圖; (b) Diamine/ Alq3 雙層有機半導體元件結構示意圖。

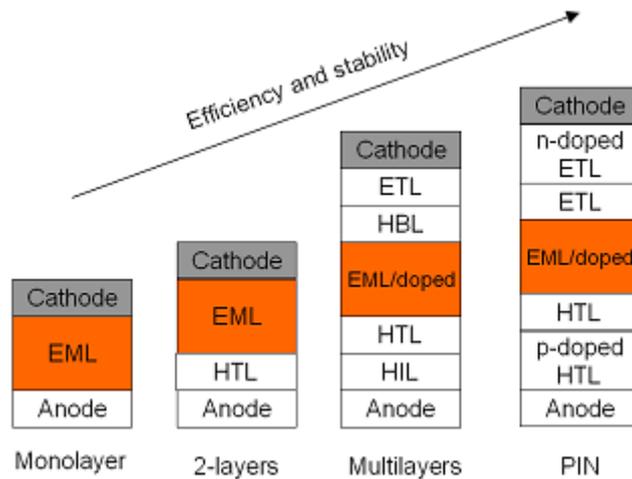


圖 1.4 有機發光二極體在結構上演進的示意圖  
(EML = emitting layer, HBL = hole blocking layer)[12]。

### 1.3.2 Organic photovoltaics and organic photodetectors

早在1839年，光伏特效應 (Photovoltaic effect) 就被年僅19歲的法國實驗物理學家 Alexandre-Edmond Becquerel所發現。1930年代開始，此原理就廣泛的被使用於照相機的曝光計。直到1973年爆發了石油危機，世界各國開始檢視開發新能源的重要性，找尋了各種替代能源。而另一項令人憂心的全球暖化問題也漸漸浮上檯面，1997年於日本簽訂的京都議定書，使得各國更將太陽能視為必然的替代能源。因為太陽能可說取之不盡、用之不竭，並且發電產生的二氧化碳排放量不到傳統發電的1%，屬於乾淨的能源。

翻開太陽能的發展史，其研究量並不亞於發光二極體。1954年，美國貝爾實驗室的 D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson，這三位科學家透過摻雜製造出第一個無機單晶矽太陽能電池，且效率達6% [13]。經由時代的進展發展出了多晶矽 (poly-Si) 太陽能電池、非晶矽 (amorphous-Si) 太陽能電池、CuInSe<sub>2</sub> (CIS) 太陽能電池、CuInGaSe<sub>2</sub>

(CIGS) 太陽能電池以及碲化鎘 (CdTe) 化合物太陽能電池...等種類繁多的無機太陽能電池。但這些太陽能電池其製程設備成本高、長晶及成膜所耗的能源大、大面積化困難之外，還有著產生有毒製程廢液的缺點，而鎘本身也是有毒的重金屬，我們在發展新能源的同時，也必須考慮到維護環境的問題。

有機太陽能電池的好處是可透過溶液製程成膜，讓成本降低。且可撓的性質使其應用範圍更為廣泛，德國Siemens已於2005年以印刷方式製造出可撓式有機太陽能電池，且效率高達5%，如圖1.5所示。有機分子也可透過化學合成發展不同結構的材料，調控其bandgap的大小，並試著改進其電性，藉以達到吸收光譜更廣和高轉換效率。

有機太陽能電池是相對晚開發的。1986年，同時也是有機發光二極體發明人的鄧青雲博士，將heterojunction的觀念引入，製作出雙層有機小分子太陽能電池，此時的效率還只有1% [14, 15]。終於在2004年，普林斯頓大學(Princeton university) 的Stephen R. Forrest團隊同樣利用heterojunction的觀念，此時的元件結構變為雙異質界面 (double heterojunction)，製作出串疊型 (tandem) 太陽能電池，由於減少了excitons擴散到donor-acceptor界面的長度，效率也提升到5.7% [16]。

當然有機方面的研究並不只侷限在小分子，高分子元件的製作也是相當熱門，圖1.6為高分子太陽能電池發展的四種結構[17]。圖1.6 (a) 可說是最早以高分子為主製作出的單層太陽能電池，主動層以簡單的spin coating方式成膜，並且主動層兩端搭配適合的功函數的電極以便分別收集電子與電洞。雖然單層元件製作簡單，其僅僅100 nm厚的薄膜

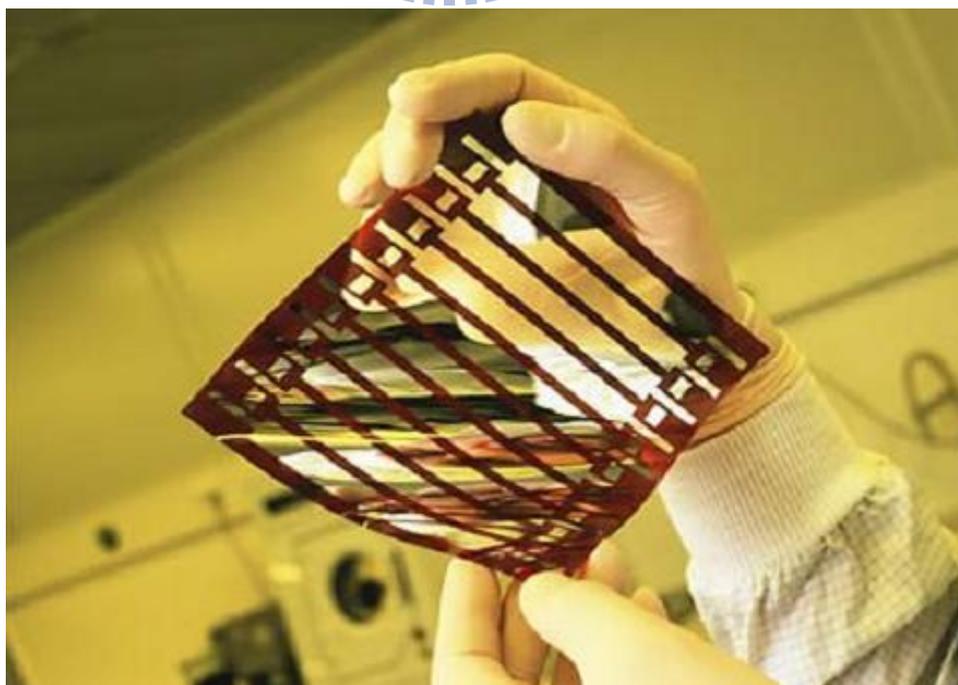


圖 1.5 Siemens 發表的可撓式有機太陽能電池。

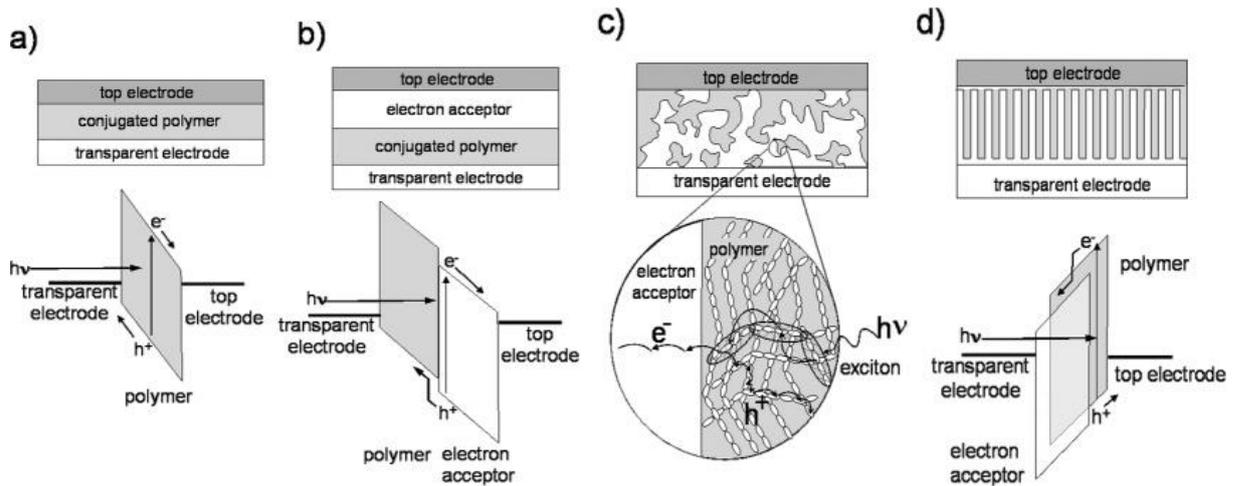


圖 1.6 Four device architectures of conjugated polymer-based photovoltaic cells: (a) single-layer PV cell; (b) bilayer PV cell; (c) disordered bulk heterojunction; (d) ordered bulk heterojunction.[17]

對光譜的最大吸收也很高 (>50%)，然而其主動層的電性不佳，載子的mobility太低 (通常高分子半導體的hole mobility約為 $10^{-1}$ 到 $10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{V s}$ ，electron mobility更低到只有 $10^{-4}$ 到 $10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{V s}$ 之間；而矽製程的hole與electron mobility高達475與1500  $\text{cm}^2/\text{V s}$ )[17]，因此許多載子尚未到達電極就又複合，所以光電流很小，效率也非常低[18]。

而雙層元件也於1993年接著被提出，美國加州大學聖塔芭芭拉分校 (University of California at Santa Barbara) 的N. S. Sariciftci等人，首先製作出結合高分子與小分子的雙層元件[19]，元件產生的電子與電洞可有效的分別被陰極與陽極收集，減少了載子複合的機率。這個方法如同前述雙層有機小分子的heterojunction概念，驗證了高分子於此結構的可行性。Halls等人並將此相同的材料與結構藉由調控兩層的厚度達到最佳化[20]。可惜的是，即使高分子材料的吸收深度可達100 nm[17]，卻受限於內部產生的exciton擴散長度太短 (<20 nm)[20-24]，使得exciton無法被donor-acceptor界面拆解。

為了再克服高分子內被限制的exciton擴散長度，於是G. Yu等人[25]與J. J. M. Halls[26]等人分別提出bulk heterojunction的新結構，如圖1.6 (c)。兩種高分子材料經由一定比例混合成溶液再成膜，材料本身為了達到低能量的分佈會自行相分離 (Phase separation)，此時電子與電洞的通道就各自連通了。這樣不僅擁有heterojunction易於收集載子的好處，同時也大幅增加donor-acceptor界面的表面積。混合小分子與高分子的bulk heterojunction也接著被提出，G. Yu等人將MEH-PPV與可溶液化的 $\text{C}_{60}$ 衍生物 (6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) (如圖1.7所示) 混合成溶液再成膜[27]，此種混合結構到目前仍有許多人深入研究，例如Gang Li等人比較有或無annealing，以及

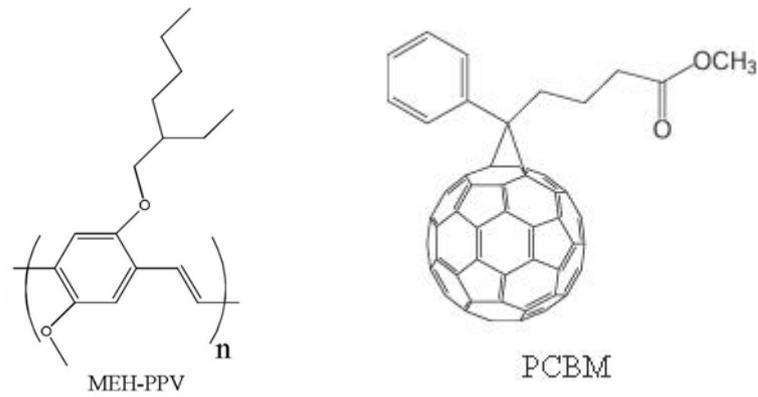


圖1.7 MEH-PPV與PCBM的結構圖。

annealing 時間對P3HT/PCBM混合的溶液成膜後的影響[28]。

以下接著簡介光偵測器 (photodetector)。所謂光偵測器即是將所收到的光訊號轉成電訊號 (一般而言是指電流) 的元件，類似太陽能電池，然而工作原理並不一樣。我們可以從簡單的有機二極體元件結構來分別彼此的工作模式，如圖1.8 [29]。在圖1.8 (a)中，電路為短路條件，元件內部因兩端電極的功函數差異產生內建電場 (built-in electric field)，在無光照時也沒電流。照光情況下，產生的載子各自流向對應的電極，如：電子流向低功函數金屬，電洞則相反，此時就是我們所謂的太陽能電池。

圖1.6 (c)中，元件連接一個外加的逆偏壓，於未照光的情況只會得到一個小的暗電流 (dark current)。由於有外加偏壓，照光後exciton被拆解成電子與電洞隨即被電場所拉

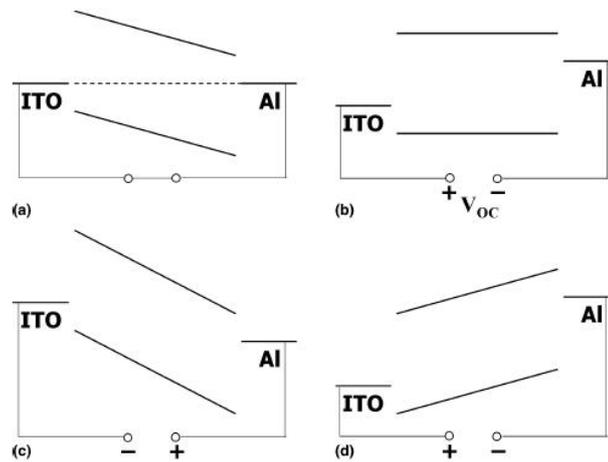


圖 1.8 Metal-insulator-metal (MIM) picture of organic diode device function. (a) Closed circuit condition: under illumination photogenerated charges drift toward the contacts. (b) Flat band or open circuit condition: the current becomes zero. (c) Reversed bias: photogenerated charges drift in strong electric fields, the diode operates as a photodetector. (d) Forward bias larger than  $V_{OC}$ : the injection increases and the diode opens up.[29]

開，各自被對應的電極收集，此即為光偵測器。

一個優良的太陽能電池其吸收波段應相當廣泛，且於AM1.5 標準太陽光譜下量測到的功率轉換效率 (power conversion efficiency, PCE) 必須越高越好。然而光偵測器必須加強特定波段的吸收，否則訊號的來源會非常雜亂。且在效率方面強調的是外部量子效率 (external quantum efficiency, EQE)，在此也可稱為IPCE (incident photon to current conversion efficiency)；而工作上若能達到高速的頻率響應則更好。然而魚與熊掌不可兼得，若希望元件工作速率高則空乏層必須薄，此時就犧牲掉了外部量子效率，因此必須衡量其工作定位，找出適合的元件參數[30]。

## 1.4 研究動機與目的

本實驗室於近幾年來對有機材料的研究中，發現 P3HT 與 PCBM 此兩種常見於有機太陽能電池的材料，經由簡單混合所配出的溶液，其成膜厚度由 200 nm 增加至 14  $\mu\text{m}$  會使得元件對近紅外光的吸收大幅上升[31]。其原因為 bulk heterojunction 內的 donor-acceptor 界面處產生了 exciplex，其理論將於下面章節陳述。因為產生 exciplex 所需的能量較小，所以自然提升了對近紅外光的吸收。

此種光偵測器元件應用於近紅外光距離感測器也於 2008 年被本實驗室發表[32]，由於近紅外光相較於可見光有不易被散射的優勢，因此其偵測距離可被提升至 10 cm 以上，增加了應用於機器人的價值。比起瑞士 L. Bürgi 等人[33]於 2006 年發表的可見光鄰近感測器只有 1 cm 而言，實屬非常大的進步。

因此本論文承接先前學長已發表的成果，除了對近紅外光偵測器於膜厚增加所提升的近紅外光吸收做一個補強的研究，也對未來距離感測器陣列化的目標試水溫。

## 1.5 論文架構

本論文以高分子近紅外光偵測器為主軸，附帶介紹相關元件的理論、製程與結果，還有理論模擬得到的數據，以上並非我一個人所完成，衷心感謝在這過程中一起努力的

各位。

第二章將介紹重要的理論，如：有機材料的特性、元件的操作原理以及會用到的光學理論。第三章開頭先介紹各種出現於實驗中的材料，並且對其製程與條件做一簡要說明，最後介紹我們的量測系統。第四章為各位讀者簡介本論文的實驗設計，並交代各種量測與模擬得到的結果。最後一章則為我們的實驗做總結，期許未來的研究能更上一層樓。



## 第二章 理論背景

在我們設計與製作元件之前，必須先瞭解有機分子的特性，而這其中的原理也是相當有趣的。在 2.1 節首先簡介有機材料的特性，這也是所有理論的出發點。2.2 節介紹目前相當熱門的有機發光二極體，我們相信未來會有更多研究者投入基礎與前端的研究。2.3 節介紹本論文中一項重要的媒介--近紅外光轉換膜。2.4 節則是針對本論文使用的有機光偵測器工作原理做一個簡單的瞭解。2.5 節則是光度學以及後續在做模擬時所用軟體的介紹。

### 2.1 有機材料的特性

#### 2.1.1 共軛高分子軌域與鍵結

最早被應用的高分子材料，如：塑膠、橡膠等材料都是屬於絕緣體，因此用於光電元件上的材料都是像矽、鋁、銅這些無機半導體與金屬。導電高分子又稱為共軛高分子 (conjugated polymer)，與一般高分子不同，與無機材料的差異更大。無機的半導體分子是以共價鍵連結而成，而共軛高分子之間卻是透過較微弱的凡得瓦力 (van der Waals force) 互相影響。共軛高分子的特徵是主鏈上的碳原子以單鍵及雙鍵交替出現，如  $C-C=C-C=C-$ ，稱為“dimerized” chain (如圖2.1) [34]，其起源於Peierls' Instability。

最簡單的共軛高分子為聚乙炔 (polyacetylene, PA)，圖2.2 (a)所示為反式聚乙炔，因為一個碳原子有四個價電子可以與相鄰原子鍵結，其中有三個價電子可以混成 $sp^2$ 軌域

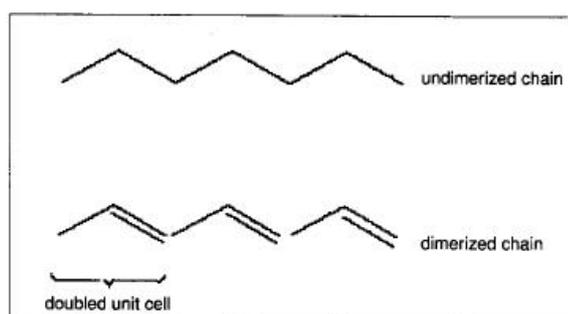
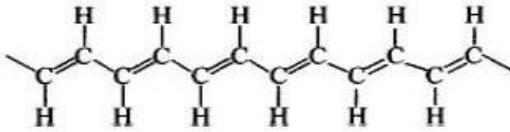


圖2.1 Period doubling in dimerized chain.[34]

(a)



(b)

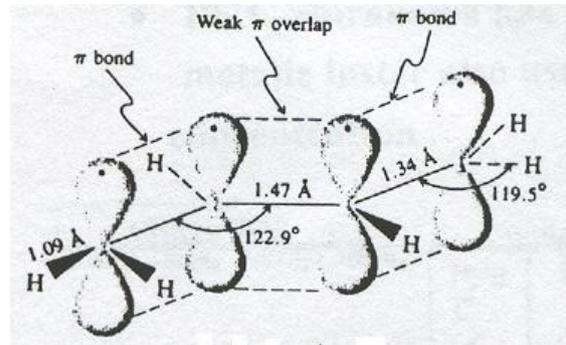


圖2.2 (a) 反式聚乙炔的結構式; (b) 聚乙炔鍵結示意圖。

形成 $\sigma$ 鍵 (兩個與相鄰的碳原子，一個與氫原子)，並且在同一平面上以 $120^\circ$ 夾角兩兩分開。第四個價電子則垂直於 $sp^2$ 軌域的平面，形成了 $p_z$ 軌域。由於鄰近的碳原子 $p_z$ 軌域互相重疊，產生所謂去定域化 (delocalized) 的 $\pi$ 鍵。 $\pi$ 鍵的形成使得第四個價電子得以在分子內移動，讓共軛高分子成為準一維的有機半導體，這個差異是一般高分子不能導電的重要因素。

### 2.1.2 共軛高分子能態與導電率

當原子鍵結成分子時，這些軌域通常會被分成 bonding orbitals 與 antibonding orbitals，如圖2.3 (a)所示。分子軌域的數目也隨著鍵結原子數目的增加而增加，能階之間的距離越來越小，其分子內的交互作用就越強，而 $\pi$ 與 $\pi^*$ 的軌域也越來越寬。此時 $\pi$ 軌域的最高能階就稱為highest occupied molecular orbital (HOMO)，而 $\pi^*$ 軌域的最低能階是lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)，介於兩者之間的則是能隙 (energy gap)。以聚乙炔為例，由於 $\pi$ 軌域及 $\pi^*$ 軌域能階間的距離隨著共軛數目的增加而減少 (如圖2.3 b)，當 $\pi$ - $\pi^*$ 能階間之能量差約等同於可見光波長之能量時，可吸收該能量值的可見光，而使得共軛分子具有可視的顏色。

一般來說，當energy gap ( $E_g$ ) 等於0 eV時為導體，大於3.5 eV為絕緣體，半導體則介於0~3.5 eV之間，如圖2.4，而共軛高分子的energy gap大約在1.0 ~ 3.5 eV之間。如同無機半導體，共軛高分子也可透過摻雜大幅提升導電率，從原本的 $10^{-12}$ ~ $10^{-9}$  S/cm提升至 $10^3$ ~ $10^5$  S/cm。比較一般物質導電率的圖表，見圖2.5，共軛高分子可說是涵蓋了絕緣體到金屬的導電率範圍。再加上共軛高分子的主鏈可透過連接不同的側鏈，或是排列組合成各式各樣的結構，改變高分子的energy gap，進而調整吸收及放射之特性，達到改變光色的目的。由於具有如此多樣化的特性，使得共軛高分子在光電的應用上更具價值。

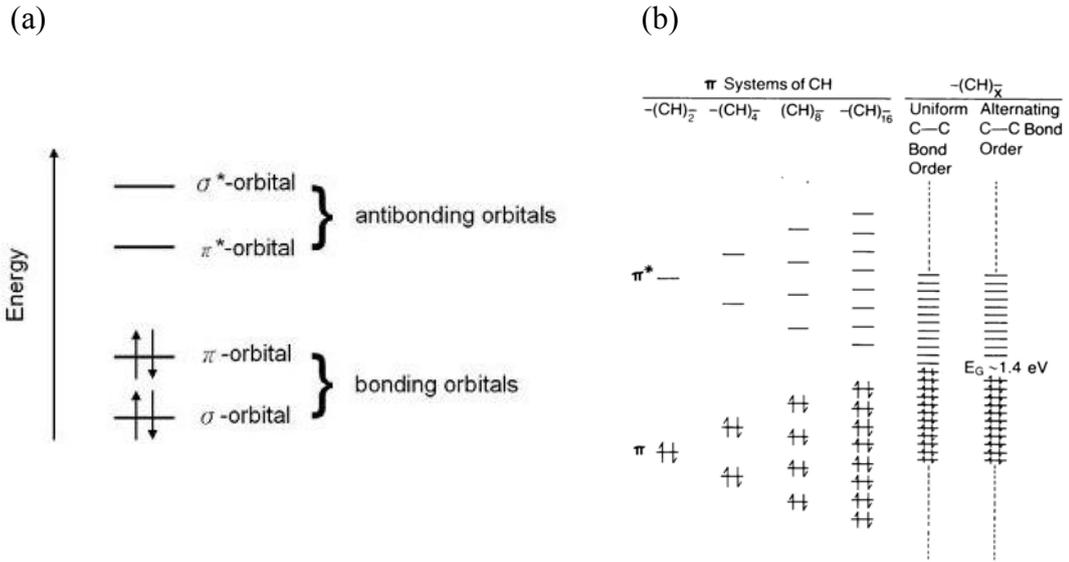


圖 2.3 共軛分子系統的電子特性：(a)  $\pi$ -conjugated system 的能階示意圖；(b) 聚乙炔的能階示意圖。[12]

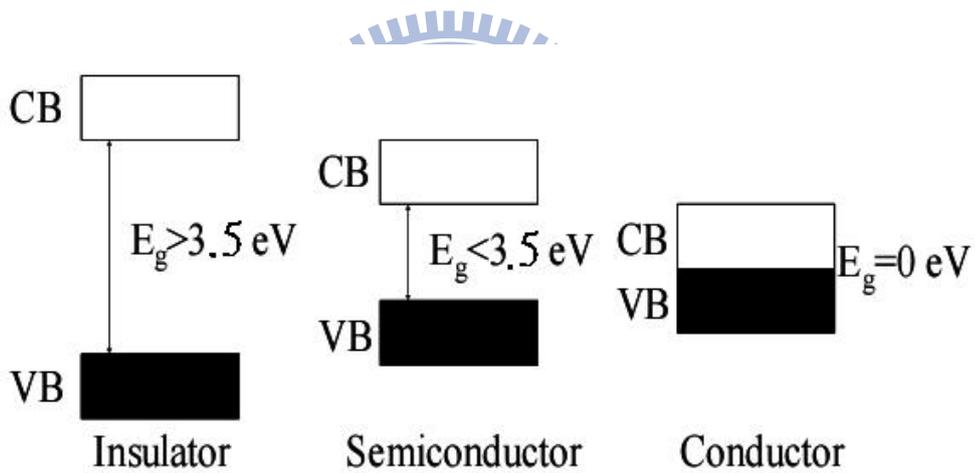


圖2.4 能帶大小與導電性質之關係。

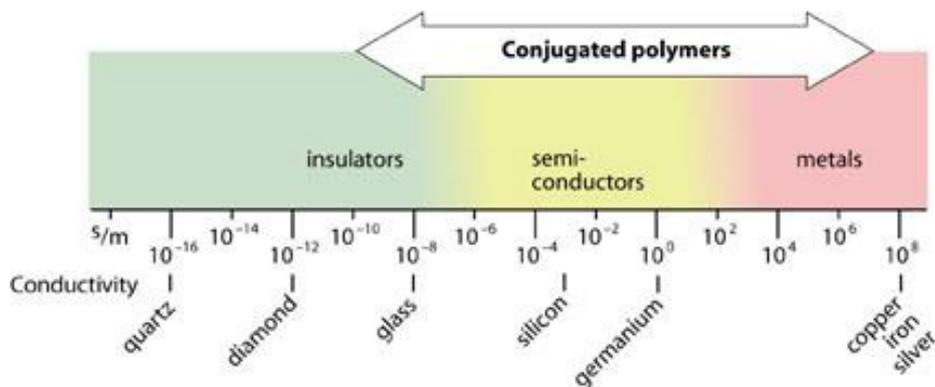


圖2.5 一般物質導電率的範圍。

### 2.1.3 有機材料與金屬介面的能帶關係

我們要注意的另一個課題是，當有機半導體與金屬接觸之後會發生什麼狀況。電極的選擇對有機光電元件是相當重要的，不僅會影響到電流的最小值與最大值，複合速率 (recombination rates) 與效率也受其牽制[35]。例如有機發光二極體通常會選擇兩種不同功函數的金屬來當兩端電極，一般會選擇具有高功函數且穿透率相當高的ITO當作陽極，而陰極則是搭配Al、Ca、Mg這類低功函數的金屬。

當半導體與金屬接觸後，為了達到熱平衡，使得金屬與半導體的Fermi level必須相等。如圖2.6 (b) 所示，一個n-type的半導體與金屬接觸後，電子從半導體流向金屬，留下正離子化的donor (positive ionized donors) 在半導體內。且因金屬的功函數 $\phi_m$ 大於半導體的功函數 $\phi_s$ ，導致介面的能帶向上彎曲，形成了Schottky barrier。反之，如果半導體是p-type，電子則從金屬流向半導體，並於半導體內部產生負電荷，如果此時半導體的功函數 $\phi_s$ 大於金屬的功函數 $\phi_m$ ，則介面的能帶則會向下彎曲。圖2.7為n-type與p-type半導體於不同偏壓下的能帶圖。而電子或電洞注入的能障 $\phi_{Bn}$ 與 $\phi_{Bp}$ 可分別由下列算式得到：

$$q\phi_{Bn} = q\phi_m - q\chi \quad (2.1)$$

$$q\phi_{Bp} = E_g - q\phi_{Bn} \quad (2.2)$$

在金屬與有機半導體介面也可藉由以下方法形成ohmic contact。第一種是選擇功函數比n-type半導體還小的金屬，或是功函數比p-type半導體還大的金屬。然而此方法通常不奏效，因為介面的狀態密度 (interface state density) 非常高，表面所捕捉 (trap) 的電子就已經可以提供達到熱平衡所需要的所有電子，因此Fermi level也就不會輕易移動，此即為Fermi level pinning。

另一個方法是在有機半導體介面重度摻雜，使得能帶大幅彎曲且能障變窄，這樣載子就有機會穿隧 (tunneling) 過能障。問題是，對有機半導體而言，很難以重度摻雜達到介面的自由電荷載子密度大幅上升。也就是說，到目前為止最普遍的方法仍是選擇合適的金屬來減少能障的阻礙。

值得一提的是，上述的模型是建構於無機半導體的理論，雖然無機材料間的介面能帶圖畫法是依據「Fermi level等高」以及「vacuum level連續」的原則，並且導帶 (conduction band) 與價帶 (valence band) 不同於有機材料內的LUMO與HOMO，但是對於我們正在討論的能帶模型而言仍是適合的。

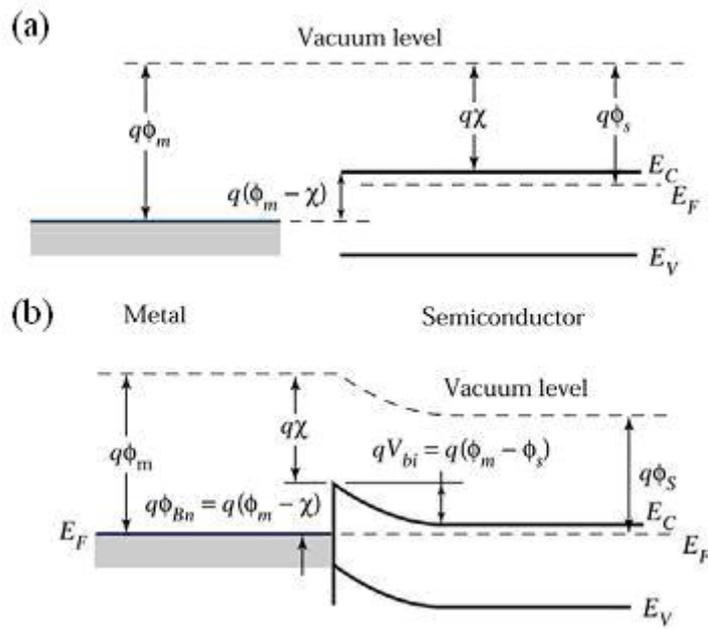


圖2.6 金屬與n-type半導體的能帶圖：(a) 尚未接觸之前的示意圖；(b) 接觸之後達到熱平衡的示意圖。[12,36]

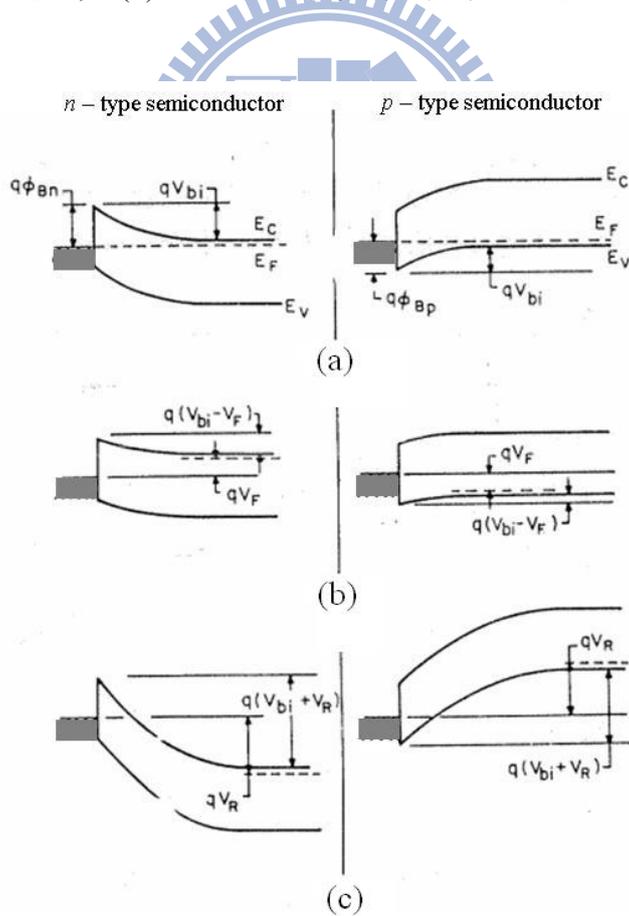


圖2.7 金屬與n-type及p-type半導體在不同偏壓下的能帶圖：(a) 熱平衡；(b) 正偏壓下；(c) 逆偏壓下。[36]

## 2.1.4 電荷載子注入與傳輸

對有機元件而言，電流的注入難易與元件的好壞有著密切的關係。有機元件電流的注入與傳輸常受到接觸面與有機材料本身的特性限制，可分成junction limitation與bulk limitation兩大類。

### 1. Junction limitation

當介面注入電流遠小於空間電荷限制電流 (space-charge limited current)，最大注入電流受接觸面的特性限制，此時介面為Schottky contact。許多研究者沿用無機半導體的兩種注入模式，稱為Richardson-Schottky熱注入理論 (thermionic emission) 與Fowler-Nordheim穿隧理論 (tunneling injection)[7]。

#### (A) Richardson-Schottky熱注入理論

當部分載子具有較高的能量，足夠克服金屬與有機半導體之間的能障 (如圖2.8 a)，產生的電流即為Richardson-Schottky thermionic emission current。其電流可表示成：

$$J = \frac{4\pi q k_B m^*}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{Bn}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1\right] \quad (2.3)$$
$$= A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_{Bn}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1\right]$$

其中 $T$ 是溫度， $q$ 是基本電荷， $k_B$ 是Boltzmann's constant， $h$ 是Planck's constant， $V$ 是外加偏壓， $\Phi_{Bn}$ 是能障高， $m^*$ 是電子或電洞的有效質量， $A^*$ 是effective Richardson constant。由於此過程與載子的能量分佈有關，因此受溫度的影響很深，可從公式中的 $J$ 正比於 $T$ 平方得知。然而，對於amorphous的有機半導體此算式並非完全正確，因為電荷載子是以跳躍式 (hopping) 傳輸。在mobility很低的情況下還必須考慮載子跑回電極的情況[12]。

#### (B) Fowler-Nordheim穿隧理論

當金屬與半導體之間的能障夠高時，載子不容易有足夠的能量越過能障。由於能障寬度正比於能障高度而反比於施加的電場，當元件的外加偏壓大到可以讓能帶彎曲，使得介面能障寬度變小，此時載子便有機率發生量子力學的穿隧效應，從電極的Fermi level注入有機半導體的LUMO (如圖2.8 b)。其電流可表示成：

$$J = \frac{A^* q^2 E^2}{\Phi_{Bn} \alpha^2 k_B^2} \exp\left(-\frac{2\alpha\Phi_{Bn}^{\frac{3}{2}}}{3qE}\right) \quad (2.4)$$
$$\alpha = \frac{4\pi\sqrt{2m^*}}{h}$$

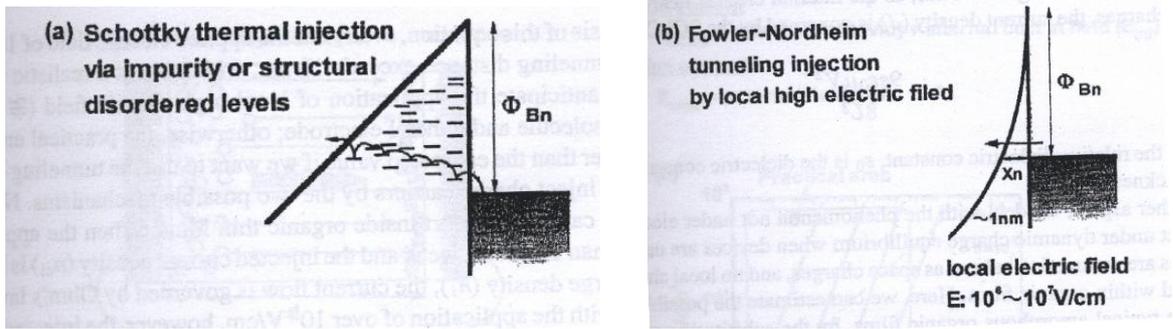


圖 2.8 金屬電極與有機介面兩種可能的注入限制機制： (a) Richardson-Schottky thermionic injection; (b) Fowler-Nordheim tunneling injection。 [37]

與Richardson-Schottky熱注入理論不同的是電流和溫度無關，但兩者都與電場有關。

## 2. Bulk limitation

當注入的電荷載子比介質可以接受電荷的位置數目多時，注入電流將會被半導體內的空間電荷 (space charge) 限制，此現象常出現在mobility低的材料。與注入限制理論不同的是，在一固定電場下，電流與有機層的厚度以及材料特性有關，而與介面無關。由於space-charge-limited current (SCLC) 有許多種可能的情況，我們目前僅討論在沒有trap的有機材料這種簡化的條件。假設電荷的mobility為常數，電流密度與厚度 $L$ 的關係遵循Mott-Gurney法則[38]，可表示成：

$$J = \frac{j(E)}{L} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2.5)$$

但一般有機材料載子的mobility是電場的函數，且電荷採跳躍式機制，加大電場可克服更高的跳躍能障，增加跳躍到另一分子的機率，如果考慮此因素，則 (2.5) 式可改寫成下式[39]：

$$J \sim \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \frac{V^2}{L^3} \exp[0.89 \beta E^2] \quad (2.6)$$

其中 $\mu_0$ 是電場為零時的mobility， $\beta$ 是電場影響mobility的參數（或稱為Poole-Frenkel參數），以上兩個參數都是常數，取決於材料特性和溫度，根據Poole-Frenkel法則[40]，mobility與電場的關係可表示為：

$$\mu = \mu_0 \exp(\beta E^2) \quad (2.7)$$

電場影響mobility的參數 $\beta$ 基本上代表的是散亂度 (disorder)，特別是材料中電荷可以佔據的能階分佈，較低的 $\beta$ 值表示能階分佈較規則，另外 $\mu_0$ 主要與電荷跳躍的距離

和頻率有關，由於電荷是靠分子傳遞，所以與分子間的距離有關。因此愈緻密的固態分子堆疊，電荷在其中的mobility越大。

雖然從SCLC的理論來說，有機電激發光元件的驅動電流好像沒有一個上限，但是最終的限制還是卡在陰陽兩電極的接觸上，所以要有效率注入電荷就一定要降低這個能障[7]。

## 2.1.5 Excitons

Exciton是一種準粒子 (quasi-particle)，它是電子與電洞經由庫侖作用力束縛在一起的電子-電動對。而它是電中性的，所以不能傳輸電荷也不被電場影響，但是能在材料內部傳輸能量，也有可能以其他方式被淬熄 (quench) 或被trap[41]。

一般而言，可利用光激發或電激發產生exciton。在光激發的過程，價帶 (或HOMO) 的電子吸收光能而跳上導帶 (或LUMO)，價帶 (或HOMO) 接著產生電洞，兩者因庫侖作用力而被“綁”在一起。而電激發則是電子與電洞分別從兩端電極注入材料，當兩者的group velocity相等就被庫侖作用力束縛在一起，形成exciton[42]。Exciton是一種處於不穩定的能量狀態，因此會藉由光能或熱能的釋放而複合回到基態 (ground state)。Exciton可分為Mott-Wannier exciton以及Frenkel exciton兩種，以下將分別介紹。

### 1. Mott-Wannier exciton

在無機半導體裡，其介電係數 (dielectric constant) 通常較大，得以遮罩電子-電洞對之間的庫侖作用力，兩載子之間的平均距離也比單位晶格來的大，如圖2.9 (a)。其束縛能通常很低，大約在0.1 eV。

### 2. Frenkel exciton

相對的，有機半導體材料的介電係數通常較低，電子-電洞對之間的庫侖吸引力變的明顯較強，exciton的半徑變小 (如圖2.9 b)，往往只能在單一原子上產生。其束縛能較強，大約在1 eV。

## 2.1.6 Exciplex

接著要介紹的也是一種準粒子，稱為exciplex，或者稱為charge-transfer exciton。如圖2.10所示，當兩種不同的有機半導體混合並做成固態元件，則在能帶的介面會產生exciplex，電洞出現在HOMO較低的材料，而電子出現在較高LUMO的材料[41]。因為在介面的band gap較小，exciplex所需的激發能量也較小。一般有機材料的band gap通常都在2 eV以上，也就是說光譜的範圍是落在紫外光到可見光之間，如果要吸收紅外光波段則必須要挑選小band gap的材料，或是自行合成新材料。然而對太陽能電池以及光偵測

器而言，如果只有好的吸光特性是不夠的，還必須兼顧優良的電性才是一個成功的元件。適合吸收紅外光的材料並不多，而應用到元件上的效率又不高的情況下，更是增加開發元件的困難度。

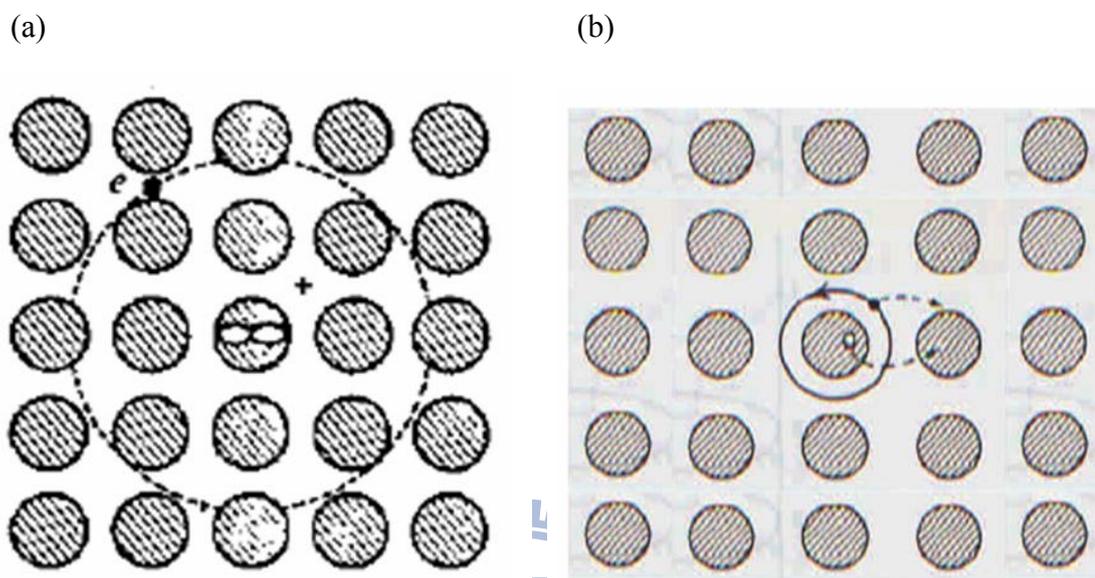


圖2.9 Exciton的示意圖：(a) Mott-Wannier exciton較自由且距離較遠；(b) Frenkel exciton其距離較近。

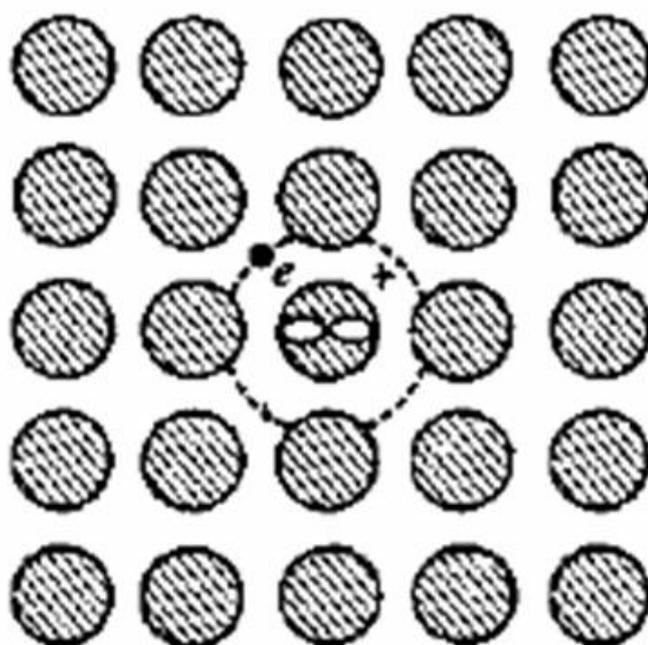


圖2.10 Exciplex的示意圖。

## 2.2 有機發光二極體原理

### 2.2.1 螢光與磷光

原子或分子最低能量或最穩定的型式為基態 (ground state)，經由吸收足夠的光能，原子或分子在基態的最外層電子可提升到能量較高的激發態 (excited state)，此時在激發態的電子自旋方向與基態電子不同，所以總自旋量子數為0，磁量子數也只能為0，稱為單重態激發態 (singlet excited state)。單重態的電子可經由系統間跨越 (intersystem crossing, ISC) 進入三重態激發態 (triplet excited state)，此時基態與激發態的電子自旋方向相同，總自旋量子數為1，磁量子數可為-1、0、+1，根據罕德定則 (Hund's rule)，電子以相同自旋方向存在時較穩定，其能量較單重態激發態來得低，如圖2.11所示。

因為能量較低的物質其狀態較穩定，所以上述的激發態還是會以發光或放熱的方式回到基態。當singlet excited state的電子回到基態時，因為遵守量子力學的selection rule，所以反應迅速 ( $10^{-9} \sim 10^{-7}$  s)，此時若是放光形式則稱為螢光 (fluorescence)。單重態的電子不易進入三重態激發態，不過一旦進入，因電子躍遷回基態時違反了泡立不相容原理 (Pauli Exclusion Principle)，涉及電子自旋反轉，所以其存在生命期較長 ( $10^{-3} \sim 10^{-2}$  s)，其能量若以輻射方式放出則稱為磷光 (phosphorescence)。為了說明光的吸收、放射過程中，分子的電子組態存在何種關係，我們可藉由螢光光譜學之父Alexander Jablonski所提出的Jablonski Energy Diagram，如圖2.12。

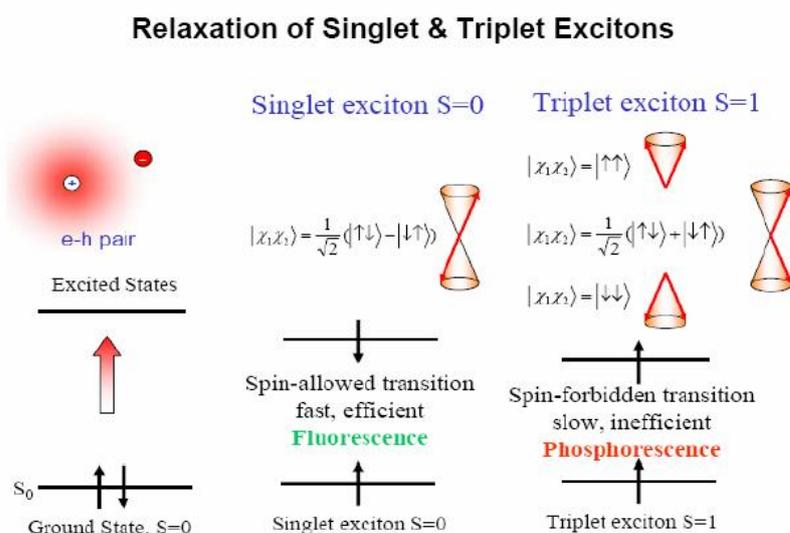


圖2.11 單重態與三重態excitons之比較。

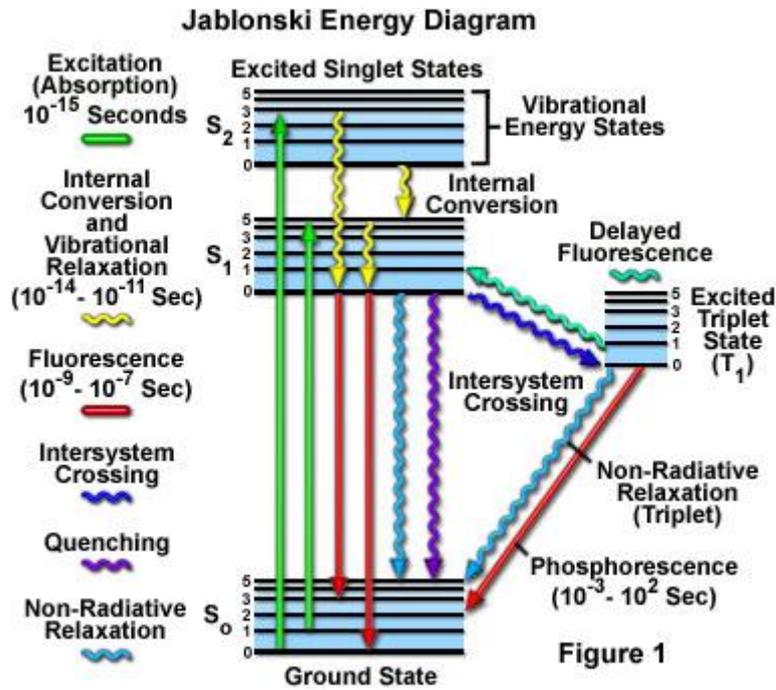


圖2.12 Jablonski Energy Diagram.

然而以上只是光激發光的形式，所以激發產生的是單重態激發態，產生磷光的機率也相當的小，通常分子內摻入具高原子量的原子較易觀察到磷光，稱為重原子效應 (heavy atom effect)。

## 2.2.2 有機電激發光機制

有機電激發光可以簡單的四個步驟來說明，如圖2.13所示，分成電荷載子注入有機層、載子傳輸、形成excitons，最後輻射放光。

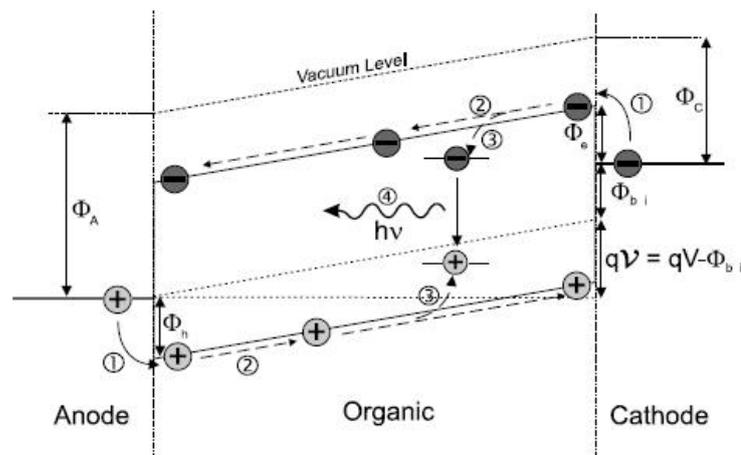


圖2.13 有機電激發光基本步驟：(1) charge carrier injection, (2) charge carrier transport, (3) exciton formation, (4) radiative exciton decay. Polaronic effects and a distribution of transport states due to disorder are neglected.[43]

與上一小節光激發光不同的是，有機分子電激發光過程中，經由電子與電洞結合而成的激發態，理論上只有25%的單重態激發態，其餘75%為三重態激發態，將以磷光或放熱的形式回到基態，故一般認為螢光材料的內部量子效率極限為25%。

然而在1998年，Princeton大學的Baldo和Forrest等人發現三重態磷光可以在室溫下被利用[44]，並將原本內部量子效率上限只有25%的螢光元件大幅提升至90%以上。其利用的觀念即是上小節提到的重原子效應。由於重金屬錯合物 (heavy-metal complexes) 強烈的自旋軌域偶合作用 (spin-orbital coupling) 造成單重激發態與三重激發態的能階互相混合，使得原本被禁止的三重態能量緩解可以磷光的形式放光。如此一來，單重激發態和三重激發態的excitons能量都可被用於放光，量子效率也大幅上升。

## 2.3 近紅外光轉換膜發光原理

西元 1800 年初期，Willian Herschel 正設法製作保護片，使他在觀測太陽時不致損及眼睛，此舉使他發現了紅外光。紅外光是一種電磁波，在電磁波頻譜中，其波長範圍自 700 nm ~ 0.1 cm 的微波邊界，其中 700 nm ~ 3000 nm 範圍稱為近紅外光。由於紅外光的散射程度比起可見光弱，還有著波段內的背景雜訊較少的優點，因此在我們選定距離感測器的操作波長時，挑選了近紅外光來當作我們的操作波段。

由於共軛高分子材料的 band gap 大多為 2 eV 以上，也就是發出的光落在可見光的區域，因此我們改選用高亮度的有機發光二極體當 pumping 光源，利用輻射出來的光激發紅外雷射染料分子 (laser dye) 使其放出近紅外光。當然之所以稱為 laser dye 是有其意義的，因為它原本是應用於連續可調變波長的染料雷射。所謂染料雷射乃是以螢光有機染料 (即 laser dye) 為雷射媒質，並將此媒質溶於溶劑而形成液體使用，再以雷射光激發染料分子，使染料發生反轉分佈，而獲得雷射輸出。

本實驗室對於距離感測器的定位是一個固態裝置，在此目標下，我們將 laser dye 添加於高分子聚合物使其易於成膜。由於這類染料在高濃度時會有淬熄(quench) 的情形，使得轉換效率降低，因此藉由高分子聚合物還可達到均勻分散染料的好處。

## 2.4 有機近紅外光偵測器原理

所謂的光偵測器是經由感測體吸收光能而轉換成電子訊號，藉此量測光通量或是光功率。由於使用的材料不同，我們可以分成無機光偵測器與有機光偵測器。無機光偵測器元件的發展已經十分的蓬勃，種類也十分的多，最常見的元件便是半導體光偵測器。以 P-N 接面二極體光偵測器為例 (如圖 2.14)，當光子的能量  $h\nu$  足夠讓電子激發躍遷到導電帶，同時在價帶中形成電洞，電子-電洞對在半導體受到內建電場的牽引，各自穿越半導體往正負電極移動形成電流，藉此量測電子訊號來瞭解光的能量或功率。

有機光偵測器與無機光偵測器的運作原理十分雷同，除了材料是有機與無機之差，都是利用吸收光的能量後產生了電子與電洞，經由電極的傳輸產生了電流。因此當光打到有機光偵測元件時，同樣的吸收光能產生了 exciton，此電子與電洞對分別躍遷到 LUMO 與 HOMO，載子經由兩端電極的傳輸而產生了電流訊號，如圖 2.15 所示。

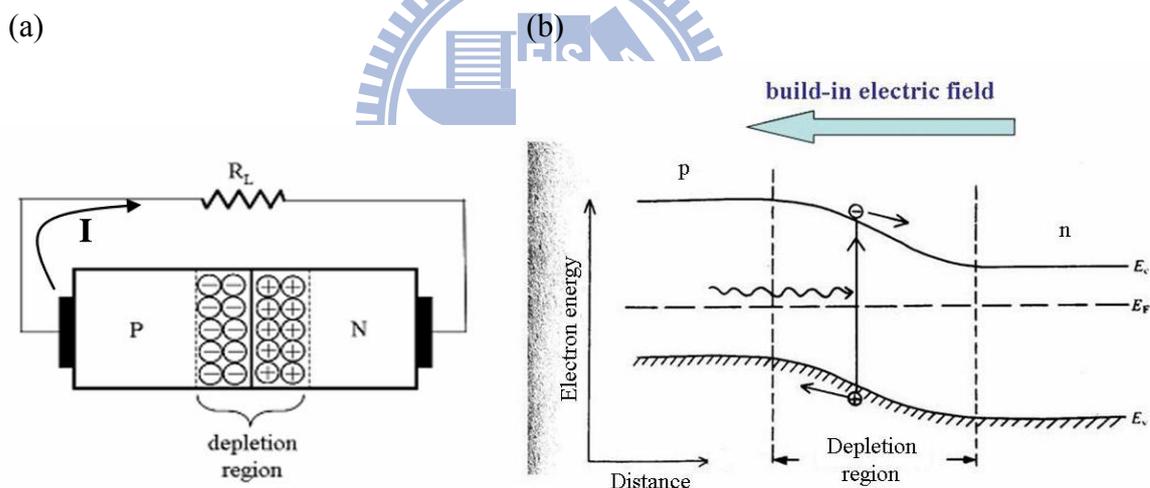


圖 2.14 無機 P-N 接面二極體光偵測器：(a) 光偵測器與外部電路示意圖；(b) P-N 接面二極體能帶圖。

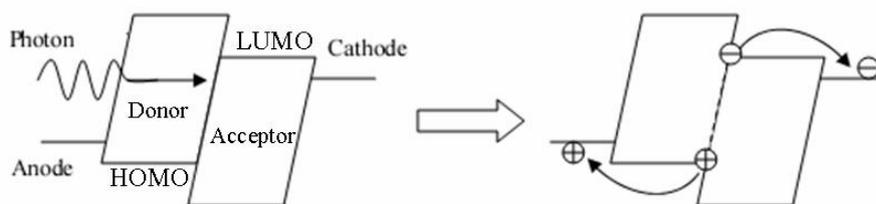


圖 2.15 有機光偵測器能帶圖。

最早將共軛高分子用來當作光偵測器的是 Heeger 的實驗室團隊[45]，當時提出的結構為 ITO/ MEH-PPV:C<sub>60</sub>/Ca 和 ITO/ P3OT/ Au 兩種，其強調的是可吸收紫外光到可見光的波段。

而本實驗室所製作的光偵測器結構為 ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM/ Ca/ Al (圖 2.16 所示)，主動層的厚度從 200 nm ~ 14 μm，其厚度在數微米以上的薄膜對紅外光的吸收特別好，光電轉換效率也有不錯的表現，其結果已於 2008 年發表[31]，對於接下來在近紅外光距離感測器的應用有著莫大的幫助。

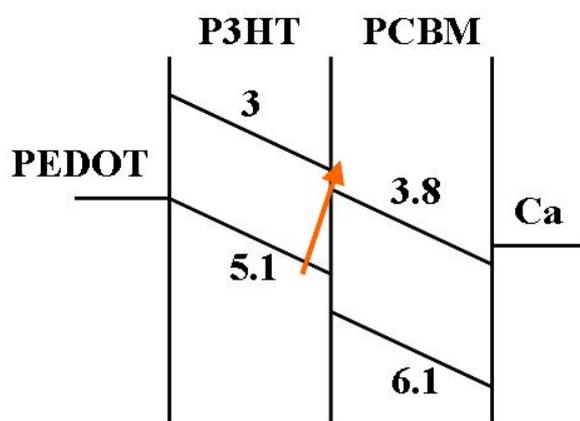


圖2.16 有機近紅外光偵測器能階圖[31]。

## 2.5 光學理論

一般探討發光元件的規格有兩種，一是使用光度學 (photometry) 的定義，或是使用輻射度學 (radiometry)，兩者對應的名稱與單位可參考表 2.1 [7]。光學分析軟體 TracePro 有以上兩種規格可供使用者挑選，本論文在模擬方面所使用的數值為光度學。附帶一提的是，探討發光二極體的效率也有兩種單位，分別是電流效率 (current efficiency，單位為 cd/A) 和發光功率效率 (luminous power efficiency，單位為 lm/W)，兩者皆屬光度學。前者注重材料發光特性，後者注重元件耗電與否。兩者之間的換算可以參考文獻[46]，本實驗室所提及的效率為前者。以下簡介光度學所使用的名詞以及單位。

表 2.1 光度學與輻射度學的對應名稱與單位[7]。

光度學 (photometry)		輻射度學 (radiometry)	
名稱	單位	名稱	單位
光通量	[lm]	輻射通量	[W]
照度	[lm/m <sup>2</sup> ] or [lux]	輻射度	[W/m <sup>2</sup> ]
發光強度	[lm/sr] or [cd]	輻射強度	[W/sr]
輝度 (亮度)	[lm/sr m <sup>2</sup> ] or [cd/m <sup>2</sup> ]	輻射率	[W/sr m <sup>2</sup> ]
發光效率	[cd/A]	輻射效率	[W/sr A]
發光功率效率	[lm/W]	功率效率	[W/W]

### 2.5.1 光度學[7,47]

#### 1. 光通量 (luminous flux, F)，單位：流明 [lm]

光通量是最基本的光度計量，代表光源於單位時間內產生的光能，如 (2.8) 式。輻射度學之中與其對應的名稱與單位為輻射通量，單位為焦耳/秒 [W=J/s]。以下常用的單位皆可從光通量推導出。

$$F = \frac{dQ}{dt} \quad (2.8)$$

#### 2. 照度 (illuminance, E)，單位：勒克斯 [lm/m<sup>2</sup>] or [lux]

照度為光通量通過單位面積的值，如圖 2.17 所示。

$$E = \frac{dF}{dA} \quad (2.9)$$

#### 3. 發光強度 (luminous intensity, I)，單位：燭光 [lm/sr] or [cd]

發光強度定義為光通量通過單位立體角的值，其中立體角 (solid angle,  $\Omega$ ) 定義為一面積 A 投影在半徑 R 的球面上的面積  $A_p$  其佔據圓的比例，如圖 2.18 所示。因此  $A_p = A \cos \theta$ ，立體角的單位為[sr]，所以當  $A_p$  為整個球面時，立體角為  $4\pi$  sr。

$$\Omega = \frac{A_p}{R^2} = \frac{A \cos \theta}{R^2} \quad (2.10)$$

$$I = \frac{dF}{d\Omega} \quad (2.11)$$

#### 4. 輝度 (luminance, L)，單位：nit [lm/sr m<sup>2</sup>] or [cd/m<sup>2</sup>]

輝度的定義是在單位面積投影量  $A_p$  上與單位立體角內，所量測到的光通量，如圖 2.19 所示。輝度是最常被使用與最方便量測之光度計量，其表示如下：

$$L(\theta) = \frac{d^2 F}{d\Omega dA_p} = \frac{d^2 F}{d\Omega dA \cos \theta} \quad (2.12)$$

其中  $\theta$  是量測時觀察方向與發光面方向的夾角。輝度也可稱為亮度 (brightness) 或光強度，因為輝度大小與肉眼所感受到發光體亮度的強弱相同。

另外，一般 OLED 或 PLED 的光源可以視為 Lambertian 光源。Lambertian 光源為均勻之漫射發光體，其觀察到的輝度在各個方向是相等的，如圖 2.20。將 (2.10) 與 (2.11) 代入 (2.9) 式可得：

$$E = \frac{dF}{dA} = \frac{I \cos \theta}{R^2} \quad (2.13)$$

(2.13) 式即為 Lambert's cosine law，再將此式代入 (2.12) 式得到：

$$L(\theta) = \frac{d^2 F}{d\Omega dA \cos \theta} = \frac{I \cos \theta}{R^2 d\Omega \cos \theta} = \frac{I}{R^2 d\Omega} = L(0) \quad (2.14)$$

雖然一般光源實際上並非完全以 Lambertian 光源的形式輻射，但是以此模型進行模擬仍是相當可靠的[48]。

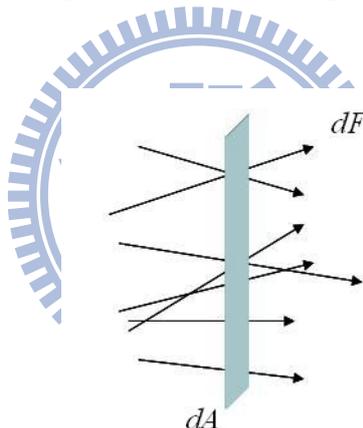


圖 2.17 照度示意圖。

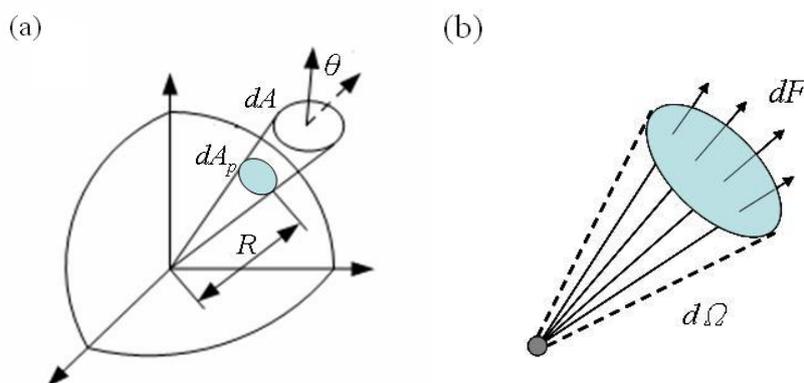


圖 2.18 (a) 立體角; (b) 發光強度示意圖。

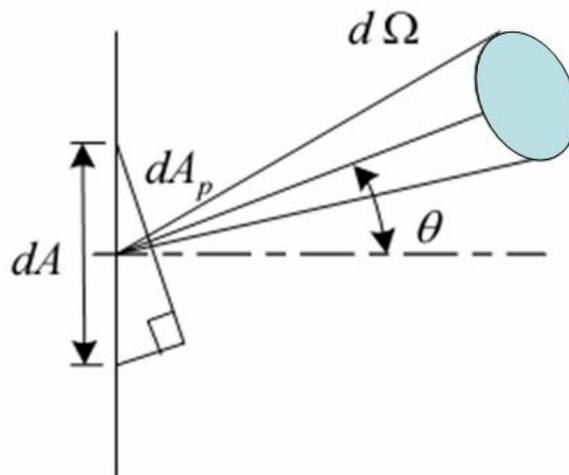


圖 2.19 輝度示意圖。

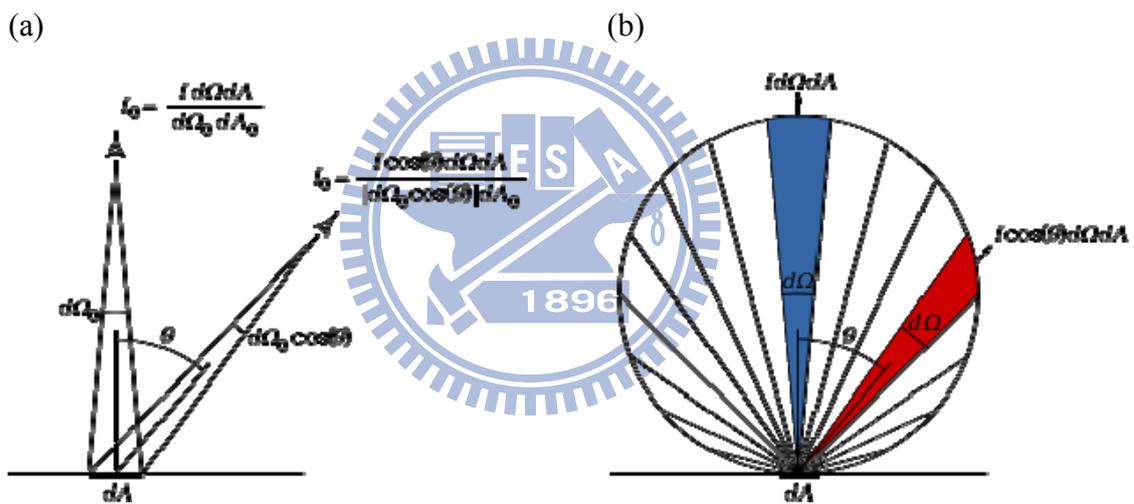


圖 2.20 Lambertian 光源示意圖。

## 2.5.2 TracePro 光學分析軟體簡介

事前的分析與模擬可以減少製作的成本、人力與不必要的時間浪費，而光學分析軟體就是為了這個目的而誕生。本研究利用業界廣為人知的光學分析軟體 TracePro 來當作我們的輔助工具。

TracePro 是一套功能強大、準確可靠、介面友善、易學易用的光線追跡模擬軟體，專門作為照明設計或是光學機構設計之用。本軟體可以進行光學成像分析、輻照度分析及人眼視覺成像分析等，幾乎涵蓋所有光線追跡上的問題。因為擁有完整成熟的視窗介面，其直覺友善的設計架構，可以非常快速地讓使用者熟悉軟體的操作。除了可以自行

建立光源與幾何物體的材料屬性外，亦可使用內建的光源及材料資料庫來執行光學材料的設定。

TracePro 可以同時或個別考慮反射、折射、吸收、雙向散射 (BSDF)、體散射 (bulk scatter)、漸變折射 (gradient index)、光學薄膜 (thin film stack)、螢光粉 (Fluorescence) 及偏光膜 (polarization) 等光學材料行為。搭配 Monte Carlo 的統計採樣計算方式，其光線追跡的結果十分可靠，能夠準確地預測光學行為。

在定義光源性質方面，包含波長、光通量和光線傳播特性都可設定，模擬分析出的結果可顯示光線經吸收、反射、折射與散射之狀況。不僅能提供 2D 的光線能量輸出，在曲面的幾何模型也可產生 3D 的照度與輻射度，使報告能夠以圖形化的形式呈現。

蒙地卡羅法 (Monte Carlo method) 是一種數值方法，利用亂數取樣 (random sampling) 模擬來解決數學問題。舉凡所有具有隨機效應的過程，均可能以蒙地卡羅方法大量模擬單一事件，藉統計上平均值獲得某設定條件下實際最可能測量值。現今此方法已被應用在許多領域中，例如品質和可信度估算、輻射粒子在物質中遷移運動、社會科學人口變遷和天文物理等問題。

使用 Monte Carlo method 模擬的狀況下，光線在每次遇到物體時都會隨機決定散射與折射方向，使其接近真實狀況。也就是說，當模擬的光線數量越多則越能顯現實際的狀況，至於該多到多少才足夠則須視其模型的複雜程度而評估。本研究所建立的模型僅為一個單層的 PLED 元件搭配一個透鏡，模擬距離 10 cm 處的物體接收到光線的狀況，因此相較於其他背光模組或是像機的透鏡組的模擬可說是相當單純，因此光線數的設定上有 1 萬條、5 萬條以及 10 萬條。因為僅在個人電腦的配備上做模擬，在 CPU 速度跟記憶體大小都相當受限，不僅會拉長模擬時間甚至可能會當機，故須從少量的光線數往上追加，評估是否有必要修正或已達合理狀況。

在此也特別感謝電控系的趙昌博老師，提供了很好的環境讓我學習，以及廖倫德學長跟李俊德同學教我這麼一套功能強大的軟體，提供許多寶貴的經驗。雖然我所使用的部分只是軟體一部份的功能，感覺像是殺雞用牛刀，卻幫助我節省了不少時間，不至於走冤枉路。

# 第三章 材料介紹、實驗製程與量測

本章節首先介紹此研究中所採用的材料。由於本研究可分成幾個獨立的元件，因此在實驗製程方面也分成幾個小單元個別介紹，分別為有機發光二極體元件製作、有機光偵測器元件製作、近紅外光轉換膜與可見光濾光片還有塑膠透鏡製作，最後向各位讀者介紹本實驗室與合作實驗室的量測設備及量測方式。

## 3.1 材料介紹

### 3.1.1 電洞注入材料 (HIL) / 電洞傳輸材料 (HTL)

#### PEDOT : PSS 或簡稱 PEDOT

全名： poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly-(styrenesulfonate)

來源： H.C. Starck

型號： AI4083

說明： PEDOT 為水溶性高分子，常做為 PLED 的電洞注入層，具有高透光性及高導電性，可降低元件的起始電壓，並延長元件的操作壽命。除此之外，還被認為可將 ITO 表面平整化，減少元件短路的機率[49]。

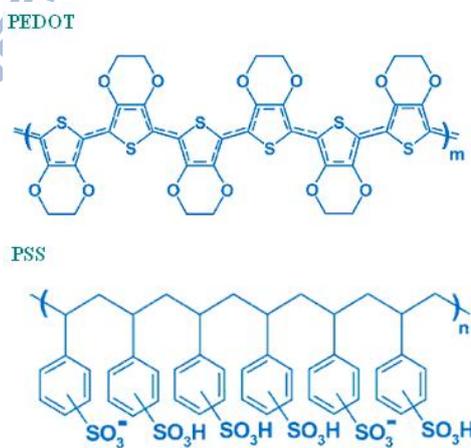


圖 3.1 PEDOT 與 PSS 的結構圖。

#### Crosslink TFB 或簡稱 CTFB

全名： 無

來源： Dow Chemical Company, now Sumitomo

說明：熱固性材料，具有高電洞遷移率及低 HOMO 能階的特性，適合做為電洞傳輸材料。因其加熱之後即可固化，有效防止與主動層產生互溶的現象。

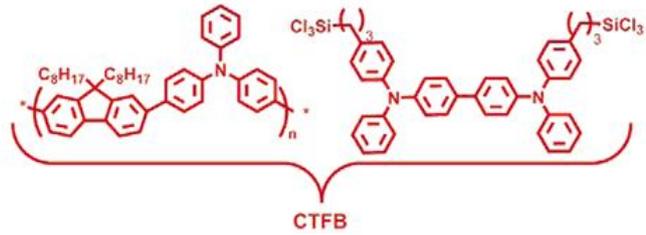


圖 3.2 CTFB 的結構圖。

### 3.1.2 有機發光二極體主動層材料 (Emission layer: EML)

#### Super yellow

全名：無

來源：Merck

說明：poly(phenylenevinylene) (PPV) co-polymer，為一般常見的全共軛高分子系統中發黃光的螢光材料。

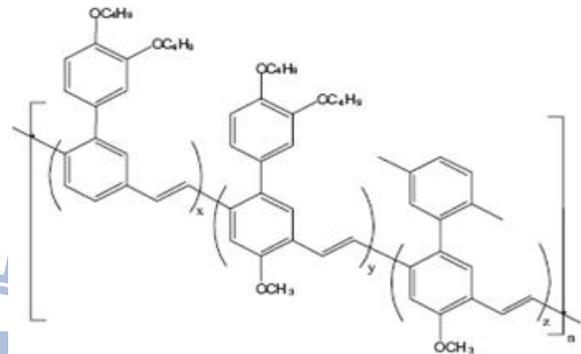


圖 3.3 Super yellow 的結構圖。

#### RP158 (Red) 、 Green B (Green)

全名：無

來源：Dow Chemical Company, now Sumitomo

說明：分別為紅光與綠光高分子螢光材料，皆沒有其分子式與結構式。

### 3.1.3 近紅外光轉換膜材料

#### PVP – 主體材料 (host)

全名：Polyvinylpyrrolidone

來源：Sigma-Aldrich

說明：為高分子聚合物，分子量從 10000 ~ 700000。可溶於水，10%水溶液的黏度與水相近，其分子量與濃度越高則黏度越高，具有成薄膜的特性。

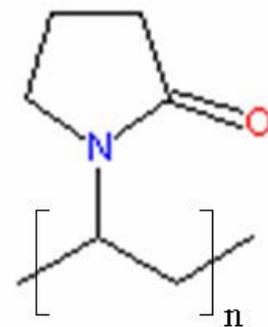


圖 3.4 PVP 的結構圖。

### LDS 798 – 客體材料 (guest)

全名： 4-[4-[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethyl quinolinium perchlorate

來源： Exciton

說明： 為紅外光雷射染料，因分子量不高，可藉由與 PVP polymer matrix 的摻雜幫助成膜，但濃度不可太高。

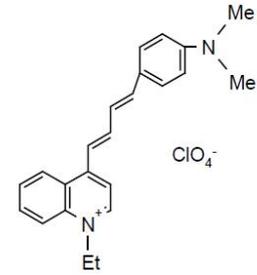


圖 3.5 LDS 798 的結構圖。

### 3.1.4 有機光偵測器主動層材料

#### P3HT

全名： Poly(3-hexylthiophene)

來源： Rieke Metals

說明： P3HT 側鏈上的烷基，會因排列方式而有 HT (Head-to-Tail) 及 HH (Head-to-Head) 兩種形式 (如圖 3.6 b)，若多為 HT 結構，則稱為 regioregular P3HT；若多為 HH 結構，則稱為 regiorandom P3HT。而 regioregular P3HT 具有自我排列的特性，有較高的載子傳輸特性。P3HT 是目前為止具有最高 hole mobility 的共軛高分子材料，可達  $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  [51]。故本研究選用 regioregular P3HT，作為有機光偵測器的主動層材料。同時，此材料吸收可見光的能力相當好，我們可以藉此特性，增加 P3HT 的膜厚當作可見光濾鏡。實驗的結果顯現 700 nm 之前的光譜可有效被 P3HT 吸收，降低周遭光源對光偵測器的干擾。

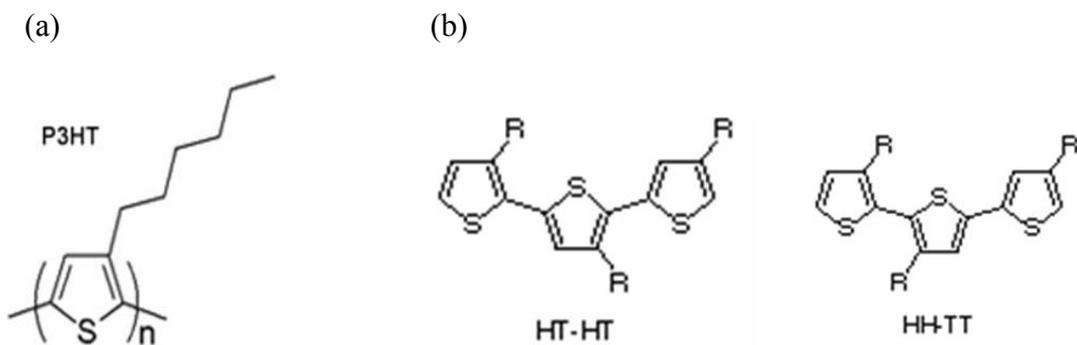


圖 3.6 P3HT 結構圖： (a) 單體結構圖； (b) 側鏈排列形式。

## PCBM

全名： [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester

來源： Solenne

說明： PCBM 為 C<sub>60</sub> 的衍生物，因為 C<sub>60</sub> 無法被使用於溶液製程，所以接上了側鏈幫助溶解[52]。由於 PCBM 的 electron mobility ( $\mu_e$ ) 高於 hole mobility， $\mu_e$  可達 0.01 cm<sup>2</sup>/V-s [53]，可視為 n-type 有機半導體，常應用於有機太陽能電池當作 acceptor。圖 3.8 為 P3HT、PCBM 與其它有機材料在標準太陽光譜下的吸收光譜圖[29]。

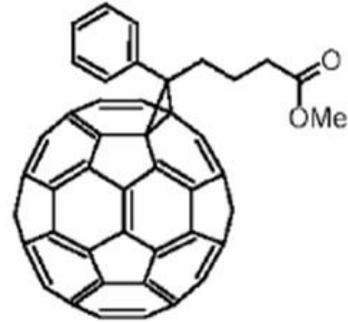


圖 3.7 PCBM 結構圖。

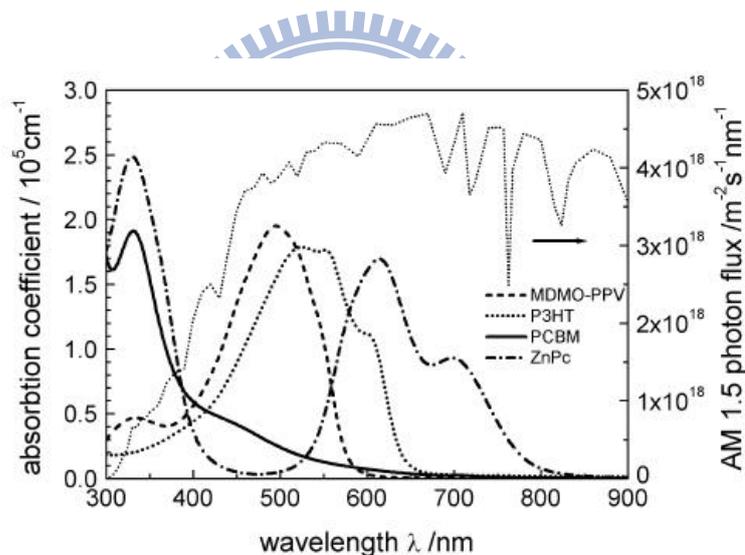


圖 3.8 P3HT、PCBM 與其他有機材料在標準太陽光譜下的吸收比較圖[29]。

### 3.1.5 陽極材料

#### ITO

全名： Indium tin oxide

說明： 具有導電度良好、化學及熱穩定性良好、高透光性的特性，並且其功函數適當（功函數為 4.5 ~ 4.8 eV）。經由紫外光-臭氧 (UV-Ozone) 處理的表面不僅功函數可達 5 eV 以上[54]，並可清潔 ITO 表面的有機物[55]。

### 3.1.6 陰極材料

#### Ca

全名： Calcium

說明： 低功函數 (功函數為 2.9 eV)，因此常用於陰極。利用高功函數的陽極與低功函數的陰極可以加大內建電場，幫助載子傳輸。其活性大，因此必須再鍍上一層 Ag (功函數為 4.3 eV) 或 Al (功函數為 4.2 eV) 來保護 Ca，避免被氧化。

#### Al

全名： Aluminium

說明： 導電能力好，具有抗腐蝕的效果，常做為陰極的保護層。

### 3.1.7 塑膠透鏡材料

#### PDMS

全名： polydimethylsiloxane

說明： 為熱固性材料，由於 PDMS 具有強的 Si-O 鍵，所以具有良好的熱穩定性 (在  $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$  間能保持穩定性質)，並且抗沾黏、高透光性、低化學活性、低毒性、低成本且使用簡單，在醫學、工業和科學的領域都相當具有價值。

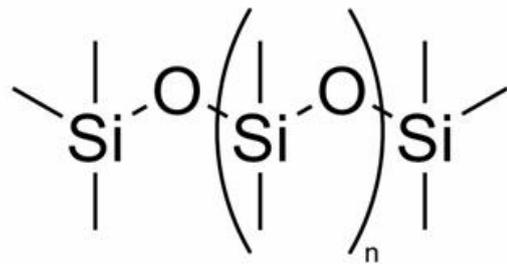


圖 3.9 PDMS 結構圖。

## 3.2 實驗流程簡介

從本小節開始向各位讀者介紹本研究的元件製作及量測流程。因本人之研究主題為有機近紅外光偵測器與其相關應用，在應用的方面會結合有機發光二極體實際量測，所以一併介紹了PLED的原理、製程及量測，其中的相關數據均取自本實驗室的徐文興同學。另外，本論文屬於本實驗室近幾年在有機近紅外光偵測器的總結，部分數據已發表在國際期刊 Applied Physics Letters、楊家銘學長的博士論文和陳恩禎學長的碩士論文內。感謝以上幾位的合作、經驗傳授和資料提供。

整體實驗的進行大致如下所示（圖 3.10），目前發光二極體與高分子光偵測器 (polymer photodetector, PPD) 是分別製作成元件，量測其特性再實際做距離感測，而未來將朝整合在同一個基板的方向改良。這兩種元件的製程只在主動層成膜有差別，其餘步驟皆相同。其流程如下：

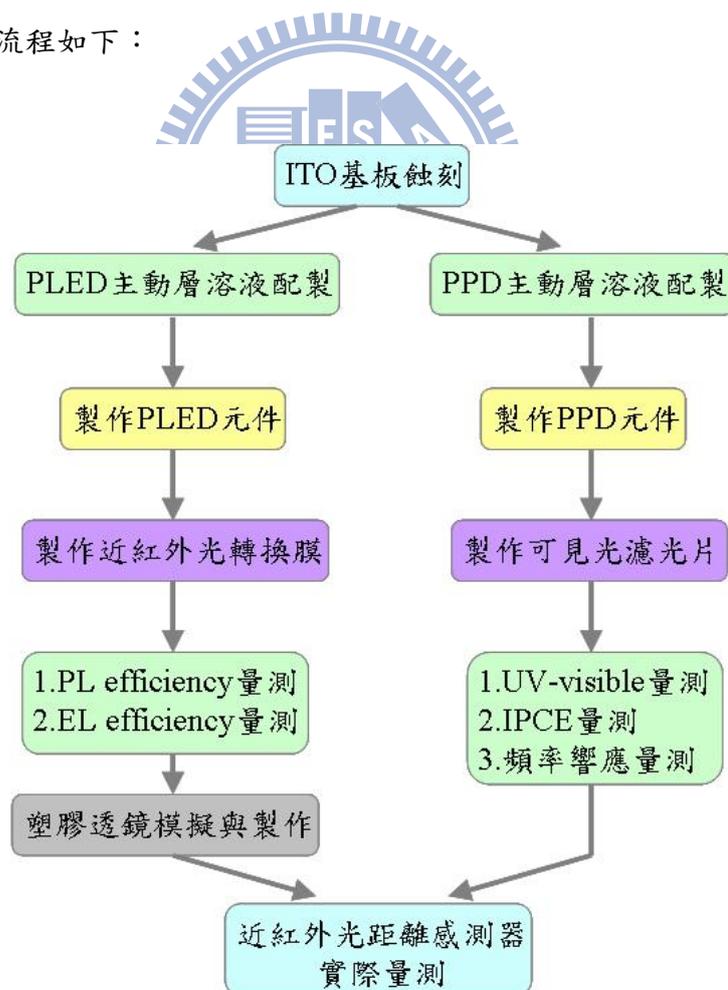


圖 3.10 實驗流程圖。

### 3.3 ITO 基板蝕刻

我們使用的基板 (substrate) 為玻璃鍍上一層 ITO，其光穿透率可達 90%，整體厚度約為 0.7 mm，其中 ITO 的厚度為 200 nm，電阻值約  $20 \Omega/\text{cm}^2$ 。為了定義主動區面積大小及形狀，必須經過光學微影蝕刻出我們所需的樣品。

首先將 ITO 玻璃基板切成  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  大小，置入界面活性劑 Alconox 水溶液，並以超音波震盪 10 分鐘，而後以 DI water (去離子水) 沖洗乾淨再吹乾。利用 hot plate 加熱至  $170^\circ\text{C}$ ，貼上長春人造樹脂所生產的乾式光阻，放入 shadow mask 以紫外光曝光。將曝光過的 ITO 放入濃度為 5 wt% 的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液顯影，確認電極之間沒有光阻殘留即可進行蝕刻。隔水加熱濃鹽酸，將顯影過的 ITO 置入，待一定時間後取出沖水，最後以 NaOH 水溶液浸泡數分鐘後即可剝除光阻。完成後的樣品其形狀應完整，邊緣清晰可辨，其餘部分不應有 ITO 殘留，否則可能會造成元件短路。圖 3.11 為蝕刻後的成品示意圖，主動區面積為  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。

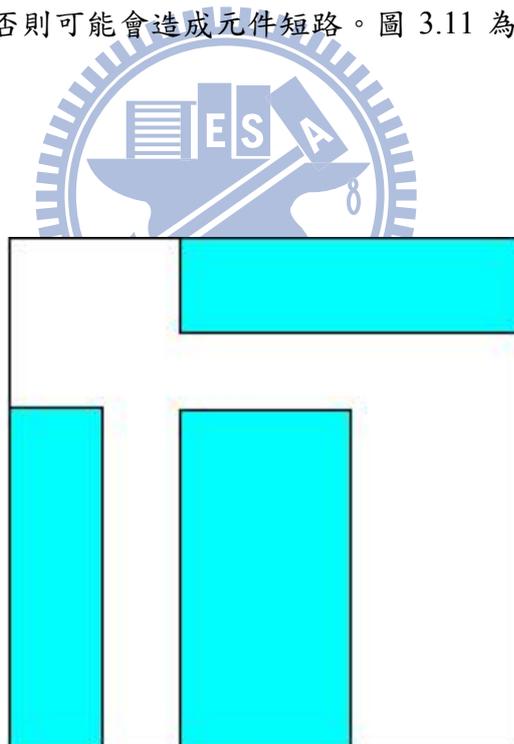


圖 3.11 蝕刻完成的 ITO 基板示意圖。

## 3.4 有機發光二極體元件製作

### 1. 清洗 ITO 基板

- (1) 將 ITO 基板放入適合之鐵氟龍 (Teflon, PTFE) 載具，以 Acetone 搭配超音波震盪器震洗 10 分鐘，可去除表面附著之有機物。
- (2) 以 Isopropyl alcohol (IPA) 搭配超音波震盪器震洗 10 分鐘，可去除表面殘餘的 Acetone 及油漬。
- (3) 以 DI water 沖洗數分鐘，再以氮氣將基板表面吹乾。
- (4) 將 ITO 基板放入 UV-Ozone 清洗機作用 20 分鐘，可將 ITO 表面之污染物去除，並增加 ITO 表面之親水性，有利於 PEDOT:PSS 成膜於 ITO 上，也有增加 ITO 功函數的效果。

### 2. 電洞注入層 (PEDOT:PSS) 成膜

加入此層不但能增加電洞注入，提升元件效率，還具有將 ITO 表面平整化的優點，能夠防止元件短路。使用時須以孔徑約  $0.2\ \mu\text{m}$  的 filter 過濾，即可直接旋塗於基板。在轉速 2000 rpm，時間 60 秒，厚度大約為 40 nm。再用水擦拭周遭區域，僅留下主動區。隨後放入手套箱，在氮氣環境下以  $150^\circ\text{C}$  烤 15 分鐘，以去除水氣。

### 3. 電洞傳輸層與主動層成膜

本論文所用到的電洞傳輸層：CTFB；發光層：Super yellow、RP158、Green B，皆為前一日先配置好，溶劑皆為 toluene (甲苯)，放入攪拌子後置於加熱攪拌器上使其溶解，所有步驟皆在氮氣環境下完成。製程參數如表 3.1 所示[56]。

### 4. 蒸鍍陰極

在元件完成 annealing 之後，置於適當的光罩即可送入蒸鍍機，當壓力到達  $1 \times 10^{-6}$  torr 以下開始蒸鍍。首先以  $1\ \text{\AA}/\text{s}$  的鍍率蒸鍍 Ca，厚度到達  $350\ \text{\AA}$  時，切換至 Al 以  $5\ \text{\AA}/\text{s}$  的鍍率蒸鍍至  $1000\ \text{\AA}$  的厚度，因 Al 氧化後會形成緻密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，可進一步避免高活性金屬氧化。蒸鍍完成的元件示意圖如圖 3.12。

表 3.1 PLED 的電洞傳輸層與發光層製程參數[56]。

材料	濃度 (wt%)	轉速 (rpm)	厚度 (nm)	退火溫度與時間
CTFB	0.5	2800	17 ~ 20	180°C, 1hr
Super yellow (SY)	0.6	3000	55 ~ 65	120°C, 40min
RP 158	0.6	700	60 ~ 68	160°C, 20min
Green B : RP 158 (2:1) or (10:1)	Green B : 0.8 RP 158 : 0.6	1500	60 ~ 65	130°C, 20min

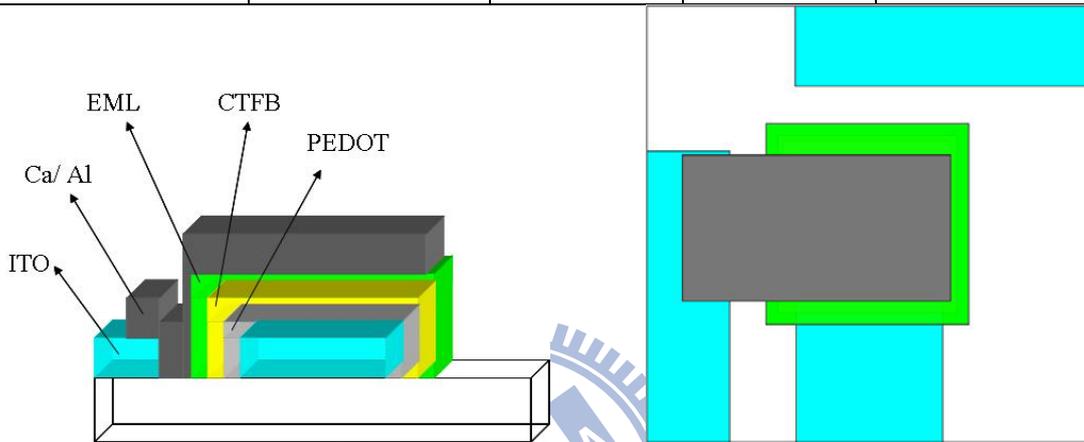


圖 3.12 PLED 蒸鍍完成示意圖。

### 3.5 有機光偵測器元件製作

主動層材料為 P3HT 及 PCBM，各取 17 mg 溶於 1000 mg 的 dichlorobenzene (DCB)。由於此層厚度介於 250 nm ~ 14 μm (見表 3.2)，因此厚度不到 1μm 的元件仍使用 spin coating，較厚的必須改成 drop casting 方式成膜。待其溶劑完全揮發，以 140°C 退火 20 分鐘即可蒸鍍電極，其餘步驟皆與 PLED 相同。

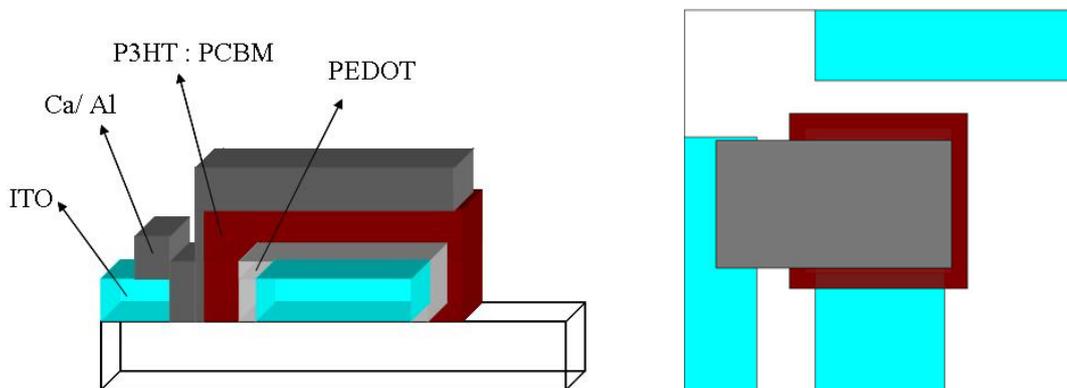


圖 3.13 PPD 蒸鍍完成示意圖。

表 3.2 PPD 的主動層製程參數。

厚度	成膜方式	轉速或用量	時間
250 nm	spin coating	450 rpm	60 s
710 nm		100 rpm	20 min
4.1 $\mu\text{m}$	drop casting	0.1 cc	40 min
8.3 $\mu\text{m}$		0.25 cc	1.5 hr
16.2 $\mu\text{m}$		1.0 cc	4 hr

## 3.6 近紅外光轉換膜與可見光濾光片製作

### 1. 製作近紅外光轉換膜

- (1) 將特定濃度之 PVP (host) 以及近紅外光雷射染料 (near infrared laser dye) 配置於不同樣本瓶中，溶劑為 dimethyl sulfoxide (DMSO)。
- (2) 將配好的 host 溶液與 dye 溶液以特定比例 (host : dye) 混合於另一樣本瓶中，並將樣本瓶置於超音波震盪器中一小時使其均勻混合。
- (3) 將清洗過的玻璃放置於可抽真空的玻璃器皿中，並視玻璃大小控制溶液的使用量 (面積為  $2\text{ cm}^2$  的玻璃約 15 滴可滴滿整面)。
- (4) 將玻璃器皿蓋上，約抽真空 5 小時，溶劑即完全揮發。

### 2. 製作可見光濾光片

- (1) 將 P3HT 置入樣本瓶，取 DCB 為溶劑配製成 1.3 wt% 的溶液。
- (2) 待完全溶解後，取清洗好的白玻璃滴上數滴溶液，靜置於手套箱中待其溶劑完全揮發。

### 3.7 塑膠透鏡製作

1. 取一乾淨器皿，倒入主劑與硬化劑，並以 10:1 的重量比混合。
2. 以乾淨之玻璃棒將此膠狀物均勻攪拌數分鐘。
3. 攪拌後放入可抽真空之玻璃器皿，觀察膠體內部的氣泡殘餘量，並且持續抽氣數次直到不再有空氣殘留。
4. 將膠體倒入簡易型塑膠透鏡模具（為一般試管之圓形底部），再次抽真空至無氣體殘留於內部。
5. 將模具放上 hot plate，以 120°C 加熱 20 分鐘。
6. 固化後將成品取出，即為我們要的塑膠透鏡。

### 3.8 元件封裝與量測



#### 3.8.1 元件封裝

將封裝膠均勻塗佈於乾淨之白玻璃上，而較厚的 PPD 元件則需使用噴砂處理過之玻璃，以求完全將有機層包覆住。送進手套箱後即可與蒸鍍完成之元件封裝，並以手按壓玻璃擠出內部空氣。最後以紫外光照射數分鐘使封裝膠固化，完成後即可取出量測。如圖 3.14 所示。

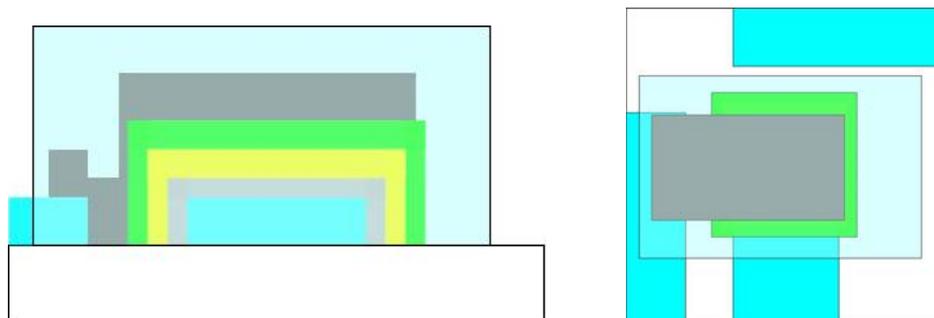


圖 3.14 封裝完成示意圖。

### 3.8.2 有機發光二極體光電特性量測

本實驗室之有機發光二極體元件量測注重電流-電壓關係、亮度、效率、光譜及 C.I.E. 值。將元件妥善放置並與 Keithley 2400 連接之後，即可提供電壓驅動元件，再由電腦輸入所需量測範圍並搭配 Photo-Research PR-650，便會自動取得數據。

#### 1. 電流-電壓關係量測

利用 Keithley 2400 之電源供應器量測系統配合電腦程式，紀錄測試樣品的電流-電壓特性。

#### 2. 亮度、EL 光譜量測

亮度為人眼所能感受光的強度，利用 Photo-Research PR-650 來量測此元件發光的亮度，單位為  $\text{cd}/\text{m}^2$  or nits。此外，在量測元件亮度的同時，Photo-Research PR-650 也會紀錄元件發光光譜及 C.I.E. 座標。

#### 3. 電流效率量測

由 Keithley 2400 及 Photo-Research PR-650 所得之數據再經電腦程式以效率 (Current Efficiency :  $\text{cd}/\text{A}$ ) = 亮度 (Luminance :  $\text{cd}/\text{m}^2$ ) / 電流密度 (Current Density :  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 之關係計算出。

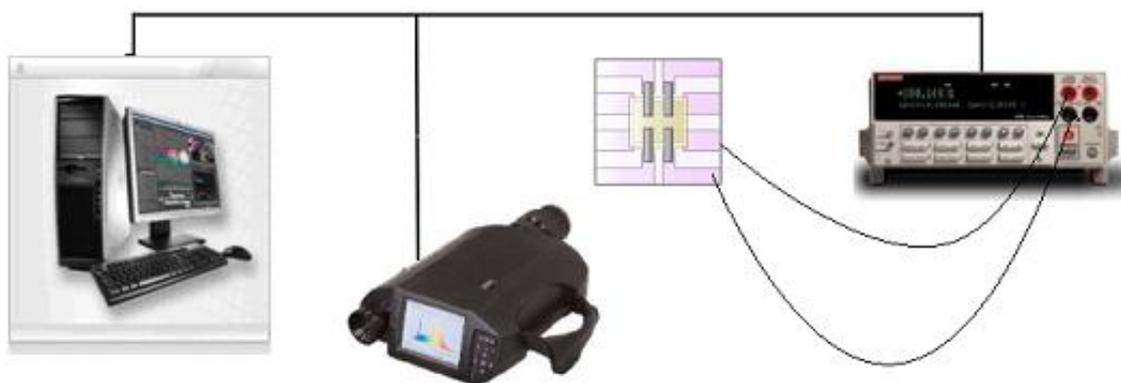


圖 3.15 有機發光二極體光電特性量測系統。

### 3.8.3 輔助光學薄膜特性量測

此處所指的輔助光學薄膜為近紅外光轉換膜 (color conversion layer) 以及可見光濾光片 (color filter)。近紅外光轉換膜的功用為吸收短波長的可見光再放出長波長的近紅外光，因此我們觀察轉換膜的光激發螢光 (Photoluminescence, PL) 特性。而可見光濾光片的功用為吸收波長 650 nm 以前的波段，減少環境中的雜訊，提高元件靈敏度，所以使用紫外光-可見光分光光度計 (UV-Visible Spectrophotometer) 量測 filter 的吸收波長及吸收度。以上兩組儀器皆為應化所許慶豐老師實驗室提供，在此也特別感謝他們的協助。

#### 1. PL efficiency 量測

PL efficiency 量測即為分析材料的光激發螢光效率，我們使用的機型為 ARC SpectraPro-150 反射式螢光光譜儀。其量測方式則是將薄膜或溶液至於儀器的腔體內，打進一道位於此材料吸收波段的光波，藉此激發樣品使其放出螢光。我們利用此原理，將製作好的近紅外光轉換膜放入儀器，以 536 nm 的光波激發，模擬經由有機發光二極體激發轉換膜的放光強度，以便作為調整近紅外光轉換膜各材料比例的參考。

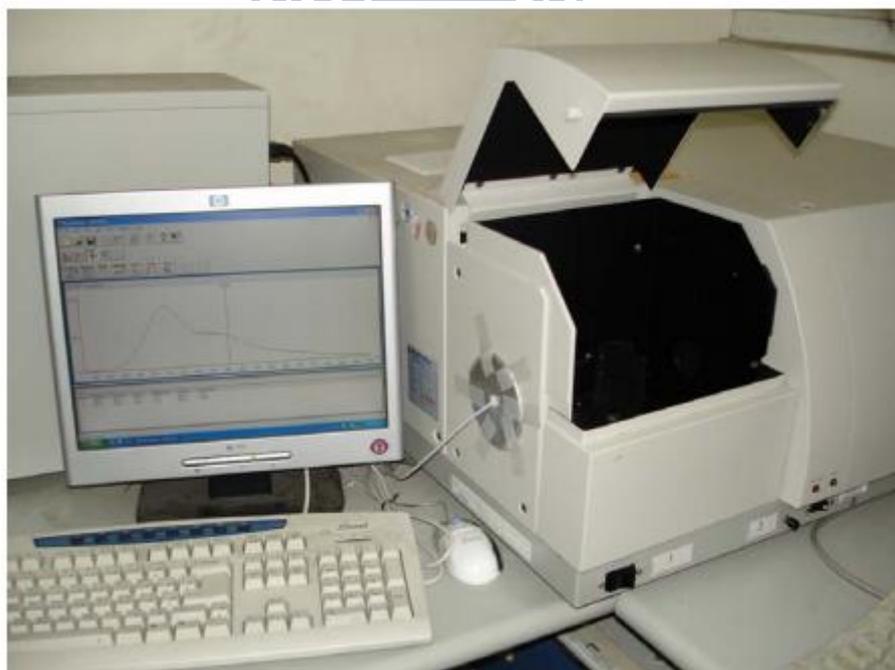


圖 3.16 PL efficiency 實際量測系統。

## 2. UV-Visible 量測

每種原子或分子都有專屬的軌域，因此給予樣品一個特定的激發波長就可使樣品的電子從基態躍升至激發態。由於我們所使用的激發光源為紫外光到可見光波段，此時測量樣品所吸收的激發波段及吸收度即為 UV-Visible 光譜。紫外光部分常用的光源為氘燈，可見光部分為鎢絲燈，光源通過濾光鏡調整色調後，經聚焦鏡通過單色光分光稜鏡，再經過狹縫選擇波長，篩選為單一且特定波長的光線，再打入樣品並於後方接收穿透的光，比對入射光與穿透的光即可知道吸收度，如圖 3.17 所示。不停的改變激發的波長則可獲得一個完整的吸收光譜。我們所使用的 UV-Visible Spectrophotometer 為 HP 8453 型。

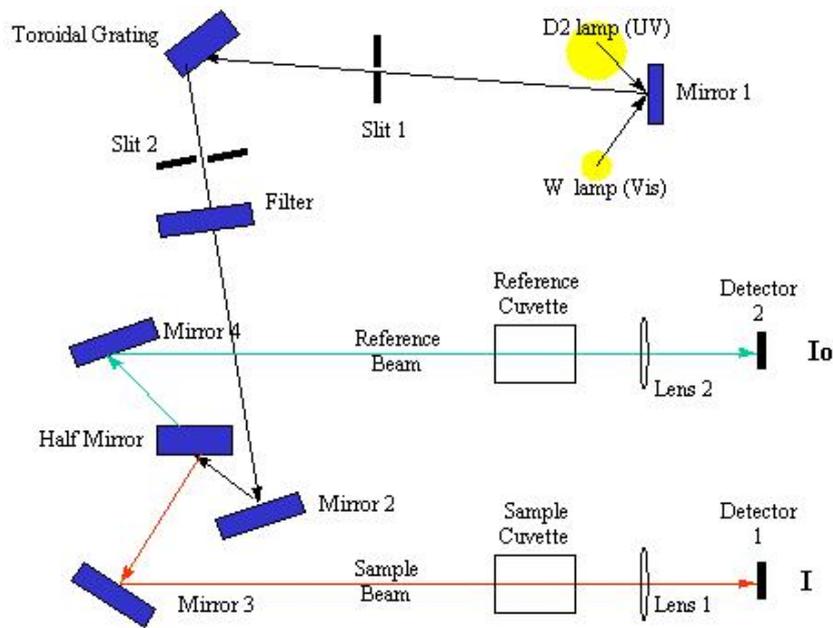


圖 3.17 UV-Visible 光譜儀示意圖。



圖 3.18 UV-Visible 光譜實際量測系統。

### 3.8.4 有機光偵測器光電流轉換效率量測

因為光偵測器的功能為將吸收的光能轉換為電能，因此量測其光電流轉換效率 (incident photon to current conversion efficiency, IPCE) 是判斷 PPD 好壞的重要指標。當 PPD 的電子被激發形成 exciton，且在 P3HT 與 PCBM 的界面被拆解後，電子與電洞會分別被電場拉到電極成為光電流，而每個電子是由多少光子轉換而來即為 IPCE，其計算方法如 (3.1) 式所示，同時也是光偵測器的 EQE (外部量子效率)。

$$IPCE = \frac{\# \text{ of extracted electrons}}{\# \text{ of incident photons}} = \frac{1240(eV \cdot nm) \times \text{photocurrent density}(\mu A/cm^2)}{\text{wavelength}(nm) \times \text{power density}(W/m^2)} \dots\dots\dots(3.1)$$

其量測方法如下，以 250W 的 quartz-tungsten-halogen lamp (廠牌為 Osram) 加上單光儀 (monochromator)，校準光強度用的是無機的 Si photodiode。由於單光儀是靠內部之晶體產生建設性干涉取得所需波長，所以會發生倍頻效應 (overtone effect)。因此當激發光源波長超過 550 nm 時，會加上 550 nm 的高通濾波器 (high-pass filter)。並且使用 Keithley 2400 提供負偏壓給 PPD，搭配電腦則可取得完整光譜所對應的光電流值。在此特別感謝應化所許千樹老師實驗室提供的儀器，以及謝朝祥學長在量測與分析方面給予的指導，量測儀器為 Optosolar GmbH 的 SR300 型。

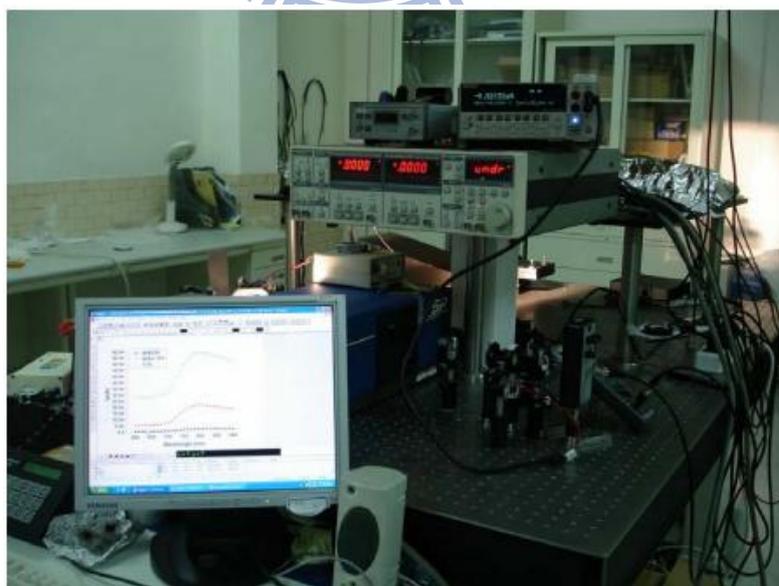


圖 3.19 IPCE 實際量測系統。

### 3.8.5 距離感測器量測

此裝置即為各個元件的集成，組裝成一個對物體距離變化有反應的電路。我們在量測上的方法是直流電壓量測，利用兩台 Keithley 2400 分別驅動 PLED 與 PPD，其中提供正偏壓給 PLED，而 PPD 為負偏壓。PLED 在產生近紅外光並且被目標物反射之後，再由 PPD 接收近紅外光訊號 (圖 3.20 b)，隨著目標物在距離上的更動，我們則可得到光電流的強弱與距離對應的關係。除此之外，不同物體對紅外光的吸收率不一，表面的粗糙程度也不同，所以我們還可得到不同的對應關係，如圖 3.20 (c) [32]。

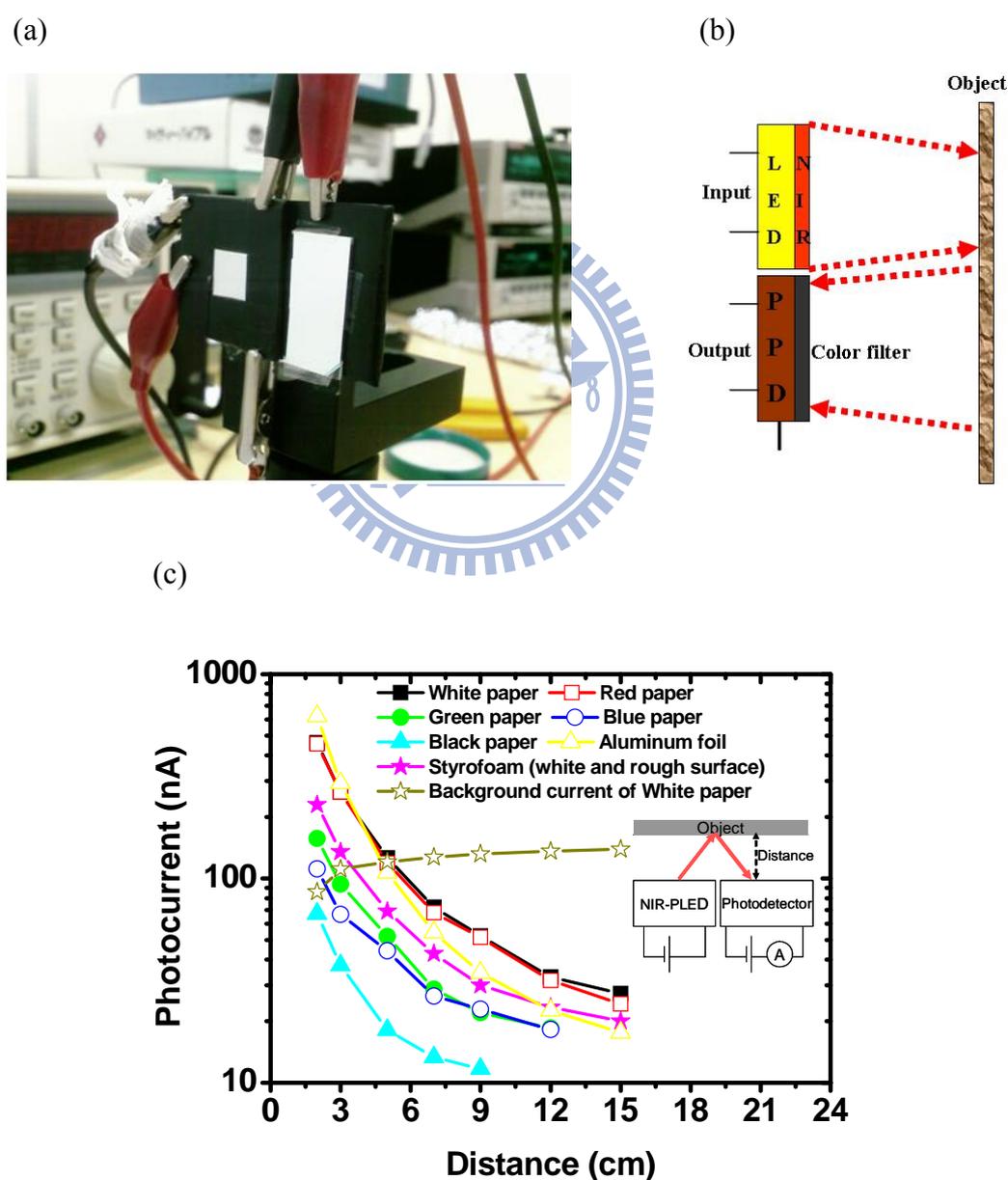


圖 3.20 距離感測示意圖：(a) PLED 與 PPD 的架設圖；(b) 感測器運作示意圖；(c) 不同物體與距離對應的電流關係[32]。

### 3.8.6 有機光偵測器頻率響應量測

為了將來能實現陣列型的距離感測器，增加有機元件的應用價值，而陣列型元件掃描的速度涉及本身的頻率響應，所以必須了解 PLED 與 PPD 的頻率響應特性。量測的架構如圖 3.21 所示[57]。

其概念相當簡單，利用一個波型產生器 (waveform generator) 提供一個方波或正弦波的輸入訊號給光源。光源產生的光訊號被偵測器接收後轉變成電訊號，為了量測此微弱的動態反應訊號，因此先通過一個高頻寬的轉阻放大器 (transimpedance amplifier)，被放大的訊號再被示波器接收，顯示於螢幕上。其中我們使用的轉阻放大器為 FEMTO-tech Inc. 的 DHPCA-100 型。

在此特別感謝本組的徐文興同學，在電路的設計以及實驗儀器的採買諸多幫忙，還有指導一些量測上的技巧，其中恩惠，點滴在心。

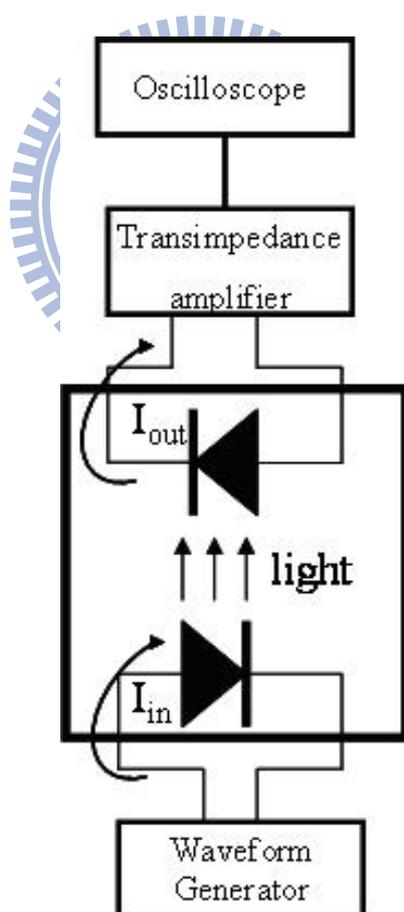


圖 3.21 頻率響應量測示意圖[57]。

# 第四章 實驗結果與討論

在本章中，除了介紹我自己在這份工作上所完成的實驗結果，為求完整性，讓各位讀者了解本實驗室從最初發展相關研究的狀況，我也引用了學長貢獻的成果。在此非常感謝他們，因為有他們的幫助，我才有小小的結論。

## 4.1 實驗設計簡介

由於近紅外光低散射及低能量損耗的特性，如同家用電器使用的遙控器，我們認為近紅外光在光偵測器的應用，或者擴展到距離感測器的應用都相當具有潛力。因為有機材料本身的能帶間隙普遍較大，其吸收或是放光的範圍介於紫外光到可見光，再加上應用到光偵測器或是發光二極體這類元件都相當注重電性，於是整體的發展先以穩定且高亮度的發光二極體為光源，而光偵測器是以太陽能電池為基礎，以上兩者皆是本實驗室研究多年且熟悉的領域。

於 2008 年，本實驗室的楊家銘學長在 *Applied Physics Letters* 發表了一篇 paper，其中有論述到利用 P3HT : PCBM 混合的溶液製作光電元件，如果厚度從幾百奈米增加至數微米，則元件的使用範圍會從可見光移到近紅外光。這個發現使得本實驗室在近紅外光距離感測器的研究更邁進了一步，因為 P3HT : PCBM 仍是目前有機光伏元件裡最廣為使用的組合，其傳輸載子的能力也不錯。同年，本實驗室的陳恩禎學長也在 *Applied Physics Letters* 發表了 paper，這是我們這幾年來在距離感測器的研究之中，第一篇真正驗證了我們利用近紅外光來做為感測波段的可行性，而且不需太複雜的製作程序。相較於別個團隊製作的元件感測距離在 1 cm，我們製作的元件其感測距離可提升至 10 cm 以上，在未來的應用上相當有潛力。

在初步已知提升厚度會使得 IPCE 有所改變的情況下，我們也很好奇厚度從幾百奈米到數微米的這個過程到底發生了什麼事。因此本實驗做了幾種厚度，並分別逐步提升施加的負偏壓，觀察其改變。並且，靠著本實驗室的謝季庭同學利用 MATLAB 來做理

論模擬，分析光偵測器裡的載子傳輸狀況，再與實驗上的結果比對、討論，讓本研究更具完整性。

在做完調變光偵測器厚度的研究，由於單一像素的距離感測器元件在使用上相對有限，如要有商業上的應用則必須朝向多像素發展，也就是做成陣列化的元件。本組的徐文興同學承接了恩禎學長的研究，繼續為陣列化做努力，其中我們選取了某個厚度的 P3HT:PCBM 來製作光偵測器元件，作為距離感測器裡的近紅外光接收器。

陣列化的元件在操作上需考慮個別元件的頻率響應問題，如果有個別元件跟不上頻率，整體的操作速度就受限於較慢的元件。由於有機發光二極體的反應速度通常相當快，我們在此特別在意光偵測器於厚度增加之後，其反應速度是否出現了瓶頸，為此單獨量測其頻率響應。

最後，我們仍希望繼續增加訊號的強度，除了不易被雜訊干擾的優點，還可提升偵測距離。另外，對陣列化的元件而言，訊號若是太小則在電路上的設計相當不易，甚至無法判別、分析。因此，我們嘗試了以高分子製作透明塑膠透鏡的想法，並與市售的透鏡做比較，顯現其功能相近，成本也相當低廉。

## 4.2 近紅外光轉換膜之特性與光源選取

由於近紅外光轉換膜的功能即是吸收黃綠光的能量，再轉換成近紅外光，所以必須先了解雷射染料之特性。且雷射染料又必須與 host 混合，所以還要找到適當的調配比例。有了這幾項資訊，我們再選取適當波段的光源當作激發源，構成近紅外光發光二極體。

我們在此所使用的雷射染料為 4-[4-[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethyl quinolinium perchlorate (LDS 798)，其吸收峰值大約在 560 nm，而放光的範圍約為 600~800 nm，放光峰值約在 730 nm，如圖 4.1 (a) 所示。在 host 的部分，我們採用分子量為 360,000 的 polyvinylpyrrolidone (簡稱 PVP 360)。LDS 798 與 PVP 360 皆以甲醇為溶劑，其不同比例混合後的 PL 光譜如圖 4.1 (b) 所示，由圖可知 750:1 的比例應是最佳的調配，其餘染料的比例若太高可能會造成 quench，比例太低其 PL 強度則不足。因為甲醇的沸點較低，成膜易導致不均勻，因此將溶劑換成沸點高的 dimethylsulfoxide (DMSO)。

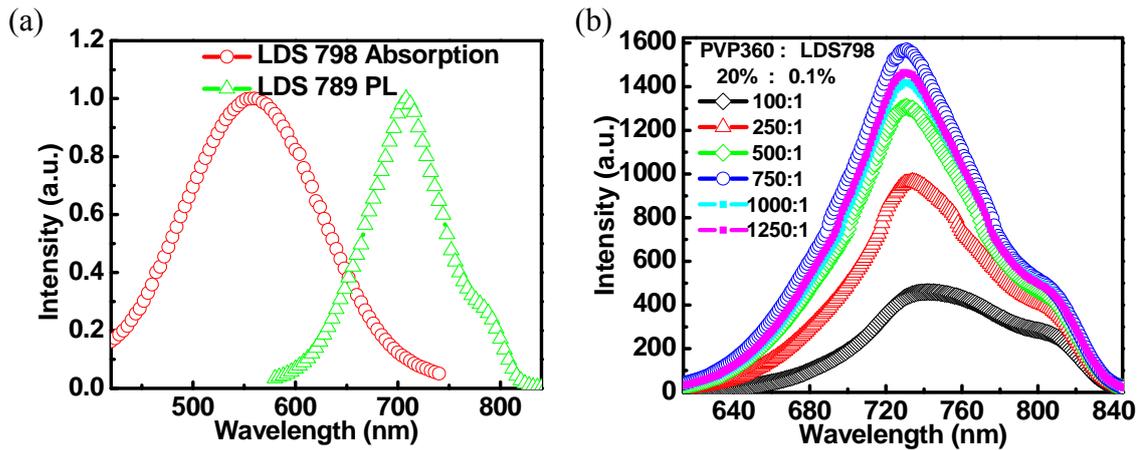


圖 4.1 (a) LDS 798 的吸收與放光光譜; (b)

LDS 798 與 PVP 360 各種混合比例的 PL 光譜圖。

接著是找尋合適的激發光源，我們將黃光的 Super yellow 與綠光的 Green B 列入候選名單，圖 4.2 (a) 是 Super yellow 與 Green B 的 PL 光譜還有 LDS 798 的吸收光譜，由量測的結果可看出 SY 與 LDS 798 的光譜有較好的重疊，代表用 SY 較易將能量轉移至 LDS 798，因此我們選用 SY 當作激發光源。PLED 結構為 ITO/ PEDOT : PSS/ SY/ Ca/ Al，圖 4.2 (b) ~ (d) 分別為 PLED (主動區面積為  $1 \text{ cm}^2$ ) 的電壓對亮度、電流密度與效率作圖的結果。

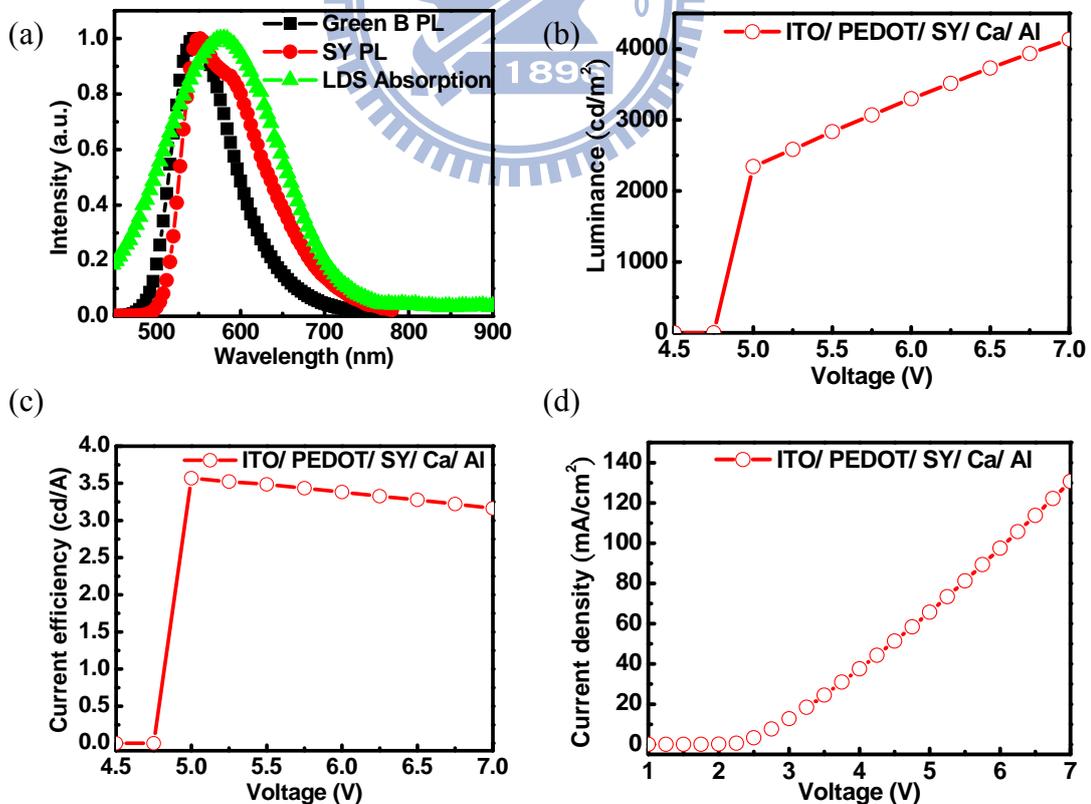


圖 4.2 PLED 與近紅外光轉換膜之光譜圖：(a) Super yellow 與 Green B 的 PL 光譜以及 LDS 798 的吸收光譜; (b) ~ (d) 分別為 PLED 的亮度、電流密度與效率。

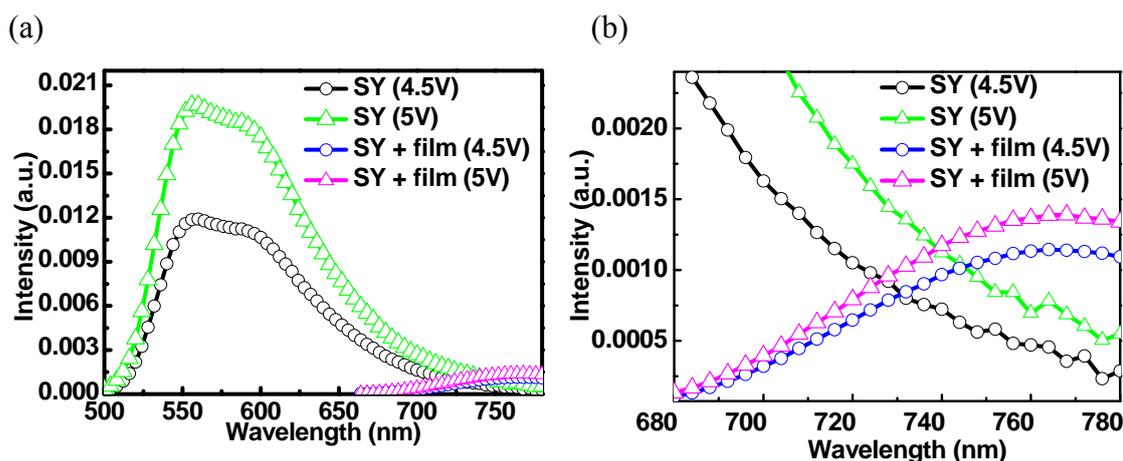


圖 4.3 PLED 加上近紅外光轉換膜前後之光譜圖：

(a) 原圖未放大的光譜圖；(b) 末端放大之光譜圖。

最後再以 PR-650 光譜儀量測有或沒有近紅外光轉換膜之放光強度，如圖 4.3 所示。經計算過後的結果，轉換膜對 PLED 之轉換效率大約為 6% [56]。

### 4.3 簡易可見光濾光片製作

雖然光偵測器的吸收範圍越大，其產生的光電流則越大，但這之中有許多是我們所不希望看到的雜訊，例如環境中的太陽光、日光燈或者周邊電子產品所產生的可見光波段都會使我們量測到的背景電流變大，且可見光易散射，對於距離感測的幫助並不大，因此我們必須先將可見光的部份過濾掉。

P3HT 已是廣為人知的共軛高分子材料，其成膜容易且均勻，許多文獻也已揭露了 P3HT 的吸收光譜約在 650 nm 之前[58, 59]。因此我們依據 P3HT 吸收可見光能力強的特性，製作出可見光濾光片。其製程如下：

Solution: P3HT in DCB (1.3 wt%)

成膜方式：drop casting

條件：5 滴、10 滴、16 滴、26 滴

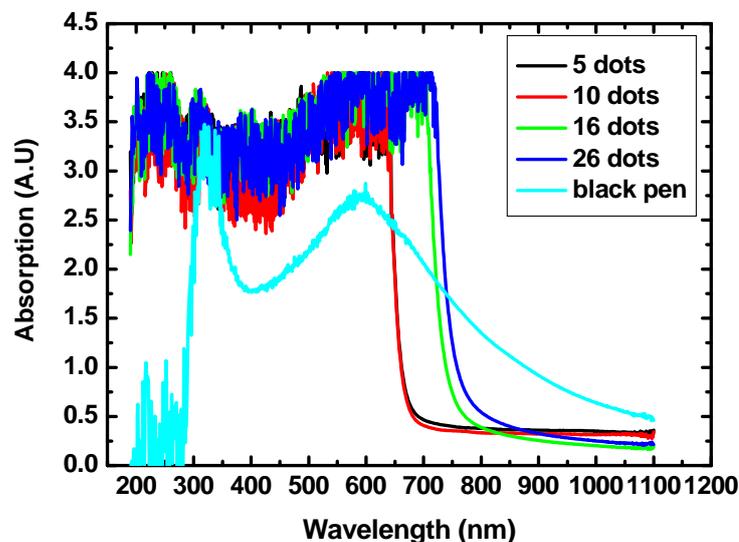


圖 4.4 不同厚度的 P3HT 吸收光譜圖。

我們可以從圖 4.4 看到，在可見光的部份，P3HT 的吸收能力非常的好，更勝於黑筆吸收的強度。為了符合我們吸收 650 nm 之前波長的需求，於是選用了 drop casting 5 滴或 10 滴的條件。

## 4.4 以 P3HT:PCBM 製作近紅外光偵測器

### 4.4.1 簡介

一般而言，photodetector 的感應程度取決於主動層的吸收率，而吸收率又與材料的 band gap 有關。如同前文所述，絕大部分的有機半導體材料其 band gap 皆大於 2 eV，這是導致許多共軛高分子只對紫外光與可見光有反應的因素。雖然有些團隊合成出可吸收紅外光的 low band gap 材料[60-62]，然而，對於使用溶液製程來製作高密度的陣列是相當困難的。

在本論文中的主動層，我們採用 P3HT 混合 PCBM 的配方，以上兩材料同時也常見於現今有機太陽能電池的相關研究。雖然 P3HT 與 PCBM 皆只吸收紫外光到可見光的波段，然而在我們之前的研究[31]已發現以 P3HT:PCBM 製作近紅外光偵測器是可行的，如圖 4.5 所示。只要簡單的改變厚度，便能調變光偵測器對可見光與紅外光的反應範圍。

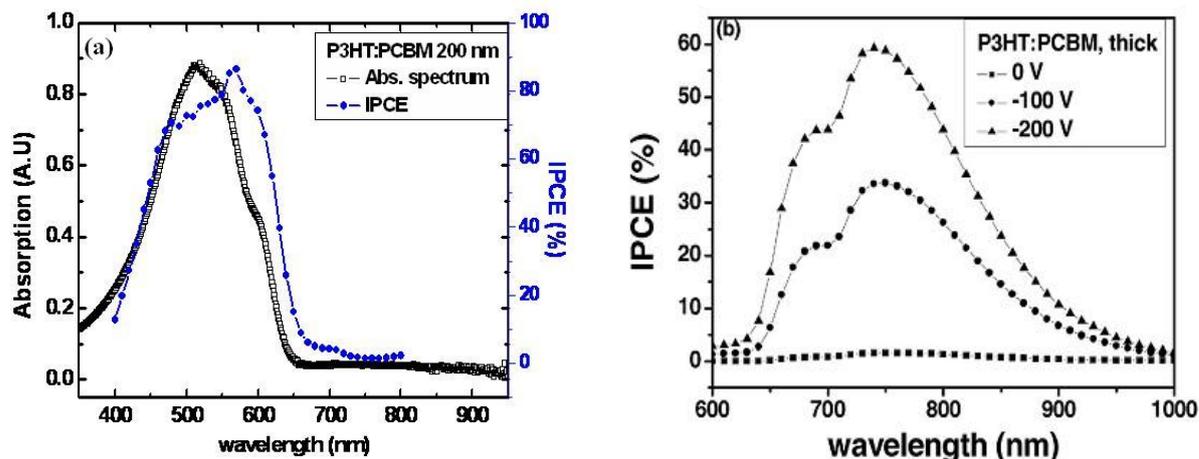


圖 4.5 不同厚度的 PPD 之 IPCE 與 P3HT : PCBM 吸收光譜：(a) 主動層為 200 nm 並且未加偏壓；(b) 主動層為 14  $\mu\text{m}$  未加與施加逆偏。[31]

因此，我們可想像若能操控光偵測器以“開關”的方式選擇其反應的光譜範圍，這將是一項有趣的應用。

就我們所得知，至今仍未有以同一層材料調變光偵測器反應的文獻。我們製作出了各種厚度的主動層，其中最有趣的是主動層厚度為數微米的元件，這個厚度大於可見光光子可穿透的深度，並且在紅外光光子穿透深度的範圍內。我們在先前的研究中指出，數微米的主動層對於近紅外光有較好的吸收是源於“charge-transfer exciton”[63,64]。經由後續的研究，得到了光偵測器的反應可以用電壓來被連續調變。

首先，我們製作出的元件分別有五種厚度，分別為 250 nm、710 nm、4.1  $\mu\text{m}$ 、8.3  $\mu\text{m}$  還有 16.2  $\mu\text{m}$ 。特別是 8.3  $\mu\text{m}$  的元件在大約給予偏壓為 -10 V 的時候，其反應只在近紅外光區域。然而給予的逆偏一直上升到 -100 V 時，反應區域就從近紅外光延伸到可見光區。因為這個厚度已經超過可見光光子可以穿透的深度了，導致所壓的偏壓會開始影響到電子與電洞復合的情況。吸收可見光光子的區域大約是在靠近 ITO 電極的部份，再加上注入能階較低，這個區域也存在密度相當大的暗載子 (dark carrier)<sup>2</sup>[65]，這也就是為何在低偏壓的情況下，載子無法被電極收集，反而都在到達電極前就被復合掉。在高逆偏壓的情況下，暗載子的密度降低使得復合機率也降低，因此 IPCE 變高。

另一方面，由於紅外光光子可穿透的深度較深，在數微米內的範圍對紅外光光子均為有效，在整塊主動層內均可吸收，使得載子產生的部份遠離了復合的位置，所以相對而言紅外光光子與電壓的關連稍微低了些。

<sup>2</sup> Dark carrier 為從金屬端流進半導體內的載子，相對的，photo carrier 為半導體照光後於內部產生的載子。

同時，我們也以理論來做數值模擬，以便驗證我們的想法。還有為了應用上的考量，我們也做了頻率響應的量測。以波型產生器驅動放射波長為 650 nm 的無機 LED，再將光偵測器接收到的訊號連接到轉阻放大器，最後再經由數位示波器呈現反應結果。以下，將位各位讀者一一介紹各種量測與模擬的結果。

#### 4.4.2 UV-visible 與 IPCE 量測

本論文中製作了五種厚度的主動層，並做成元件，由於每種條件各做了兩個元件，每個元件又有四個 pixels，因此同一條件我們可以得到八個結果。雖然這些結果均相當穩定與一致，但仍有優劣，我們分別取較為優良的結果呈現給各位。

圖 4.6 (a) 為各種厚度的 P3HT : PCBM 膜之吸收光譜圖。我們可以看到各種厚度對可見光的吸收率均相當良好，就連最薄的 250 nm 與 710 nm 其吸收率也在 90 % 以上<sup>3</sup>。而在 650 nm ~ 1000 nm 的近紅外光區，我們明顯觀察到吸收隨著厚度增加。為了更加了解吸收紅外光的成因，接著分別製作了單純 P3HT 與 PCBM 的厚膜，並且量測其吸收光譜，如圖 4.6 (b)。如圖所示，當 PCBM 的厚度從 180 nm 提升到 6.4  $\mu\text{m}$  時，不僅可見光的吸收率增加，並且吸收波段延伸到近紅外光區域。相對而言 P3HT 即使提升到 10.8  $\mu\text{m}$  的厚度，其吸收近紅外光的能力仍不及 PCBM。因此，PCBM 的大幅吸收可能是我們先前發表過近紅外光距離感測器裡的光偵測器主要機制。而 P3HT 所擔任的角色則為創造 exciton 拆解的界面與電荷的傳輸路徑。

接著，我們對各個光偵測器做了 IPCE 的測量，如圖 4.7 所示。我們可以看到在較薄的兩個薄膜 (250 nm、710 nm)，其可見光的 IPCE 相當的高，可達 60% 以上；而在近紅外光 (700 nm) 的部分卻只有 5% ~ 10%。並且再怎麼施加偏壓 (於元件崩潰前)，其 IPCE 皆不會顯著提昇，此現象與我們當時推測絕大部分可見光光子已被薄膜吸收並拆解，而紅外光光子則因厚度太薄所以無法被有效利用的想法一致。

但是在厚膜的情況下，例如 4.1  $\mu\text{m}$  (圖 4.7 c) 的主動層，其可見光的 IPCE 在低偏壓 (-10 V) 與較高偏壓 (-60 V) 的差異是相當明顯的，即從 30% ~ 50% 左右提昇到 70%。在 700 nm 的近紅外光區也開始有些許的提升，代表近紅外光光子被利用的效率越來越好。另一個厚膜 (8.3  $\mu\text{m}$ ，圖 4.7 d) 也觀察到了類似的結果，但更為有趣。因為可見光區的 IPCE 在 -10 V 時幾乎為零，然而逆偏壓加到 -100 V 時，IPCE 卻大幅上升到 40% ~ 50%，其近紅外光區的 IPCE 也是翻倍成長，從 20% 上升至 40%。也就是說我們

<sup>3</sup> Absorbance =  $-\log [(100\% - \text{absorbance}) / 100\%]$ ，其中 absorbance 即為吸收率

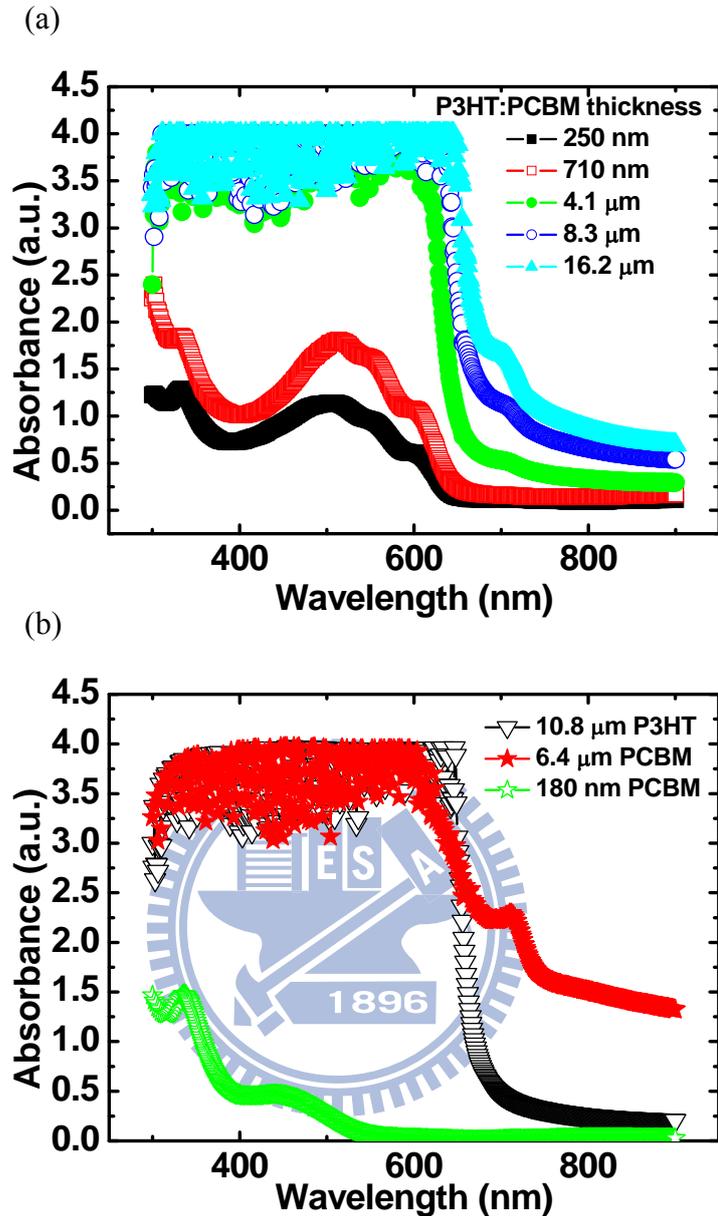


圖 4.6 不同厚度的材料吸收光譜：(a) 材料為 P3HT : PCBM; (b) 分別為厚的 P3HT 膜、厚的與薄的 PCBM 膜。

在特定的條件下，可以控制光偵測器的反應大小之外，還可進一步調整其反應波段。所以當主動層厚度到達 16.2 μm 時，其光偵測器反應就僅止於近紅外光區了，如圖 4.7 (e)，其低偏壓 (-10V) 與非常高偏壓 (-192V) 在近紅外光的 IPCE 分別為 6% 與 40%。

除此之外，我們也量測了各元件在暗箱的暗電流 (dark current) 值，如圖 4.7 (f)。對元件施加逆偏壓觀察電流密度，其值為負 (圖中的值為取絕對值之後的結果)，代表在元件內的電流是由陰極流向陽極，這與照光所產生的光電流方向相同。也就是說，如果暗電流值過大，則元件在照光前後的鑑別率就降低了。所幸，這些元件的電流密度均相當規律，最薄的元件其電流密度最大，其值與本實驗室以往製作的元件相符。

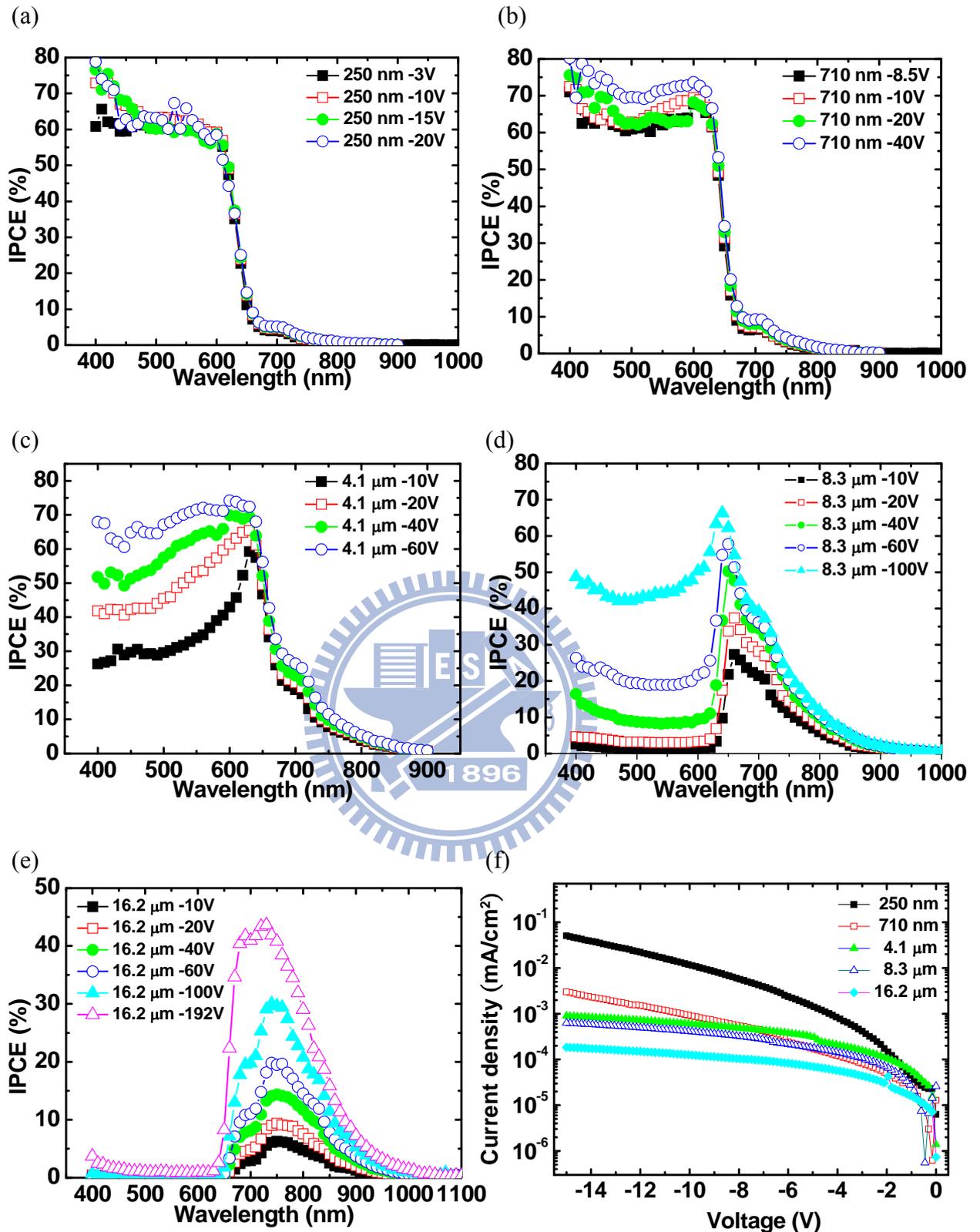


圖 4.7 不同厚度的元件之 IPCE 與暗電流：(a) 250 nm; (b) 710 nm; (c) 4.1 μm; (d) 8.3 μm; (e) 16.2 μm; (f) 暗電流值。

就我們觀察到的現象來推測，光偵測器的反應應該可以分成由可見光部分與近紅外光部分來探討。對於較薄的膜，可見光最主要是由 P3HT 吸收，因為我們可以從圖中發現厚度為 180 nm 的 PCBM 吸收可見光的能力並不好。然而這個厚度已足夠吸收絕大多數的可見光光子，並且傳輸到兩端電極，雖然 PCBM 吸收較弱，仍可當作與 P3HT 拆解的界面和電子傳輸路徑，所以 250 nm 與 710 nm 的厚度在可見光區可得到高的 IPCE 值。至於較厚的膜，其大部分光子皆在 PEDOT 與主動層之間的界面附近就被吸收了。問題在於膜太厚，被拆解的 exciton 產生的載子必須穿過極遠的距離才得以到達陰極，其中載子存在極大機率再度復合，以至於利用可見光產生光電流並沒有效益可言。還好，由於厚的 PCBM 吸收紅外光區光子的能力很強，所以 IPCE 值隨著厚度變厚而逐漸提升。在數個微米內，整個主動層都能吸收到近紅外光，導致主動層各處產生 exciton，最後搭配大量的界面拆解成電荷載子，此時載子與電極之間的距離比先前可見光產生的載子來的短，較容易被電極收集。當然，不論是可見光波段或紅外光波段，為了獲得更大的效率都必須加更大的逆偏壓。

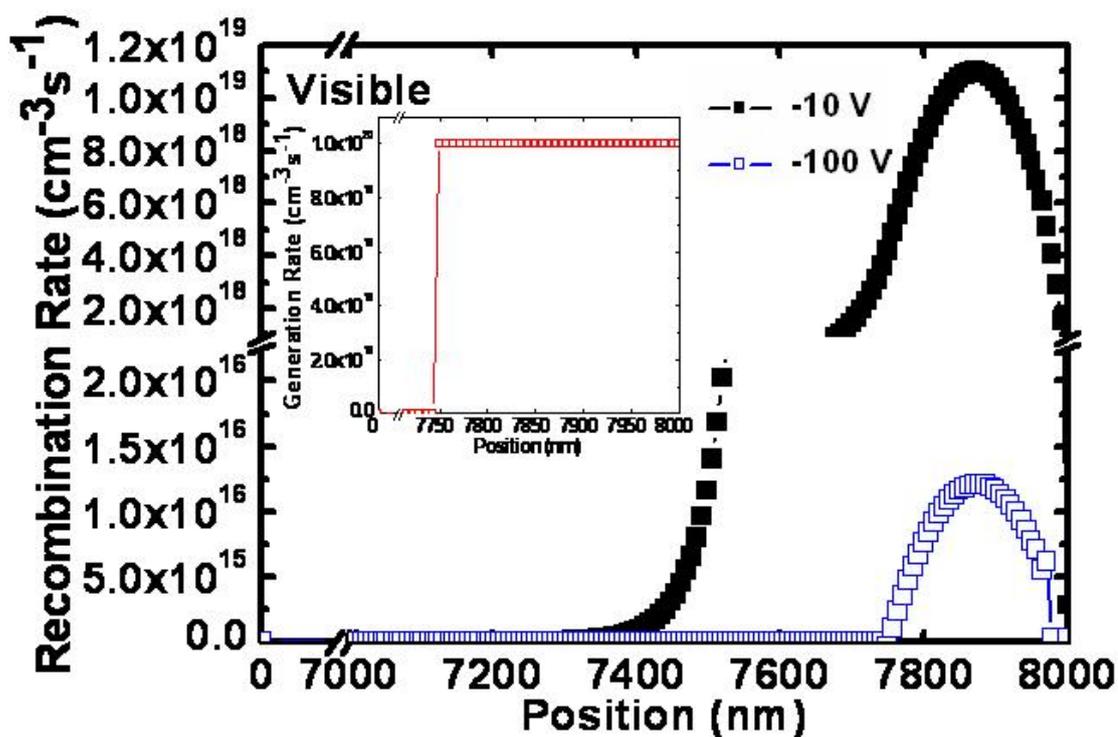
#### 4.4.3 以理論模擬有機光偵測器之特性

為了驗證載子在光偵測器的主動層內部所發生的機制，我們利用 MATLAB 軟體來撰寫程式，將 250 nm 與 8.3  $\mu\text{m}$  的元件以數值模擬的方式計算其復合速率 (recombination rate)。首先，如同前面已經提到的，假設只有 PEDOT 與主動層之間的界面距離 250 nm 以內的區域才能吸收可見光並產生載子；紅外光部分產生的載子則是能夠遍佈於主動層內部。其次，假設可見光區域與紅外光區域產生光子的速率都是  $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。此模型與相關參數則可見於本實驗室在太陽能電池方面的研究[65]。

經過計算之後的結果可見於圖 4.8，為 8.3  $\mu\text{m}$  的元件分別在可見光區 (圖 4.8 a) 與紅外光區 (圖 4.8 b) 的復合速率。兩張圖均明顯透露當我們增加逆偏壓就可大幅降低復合速率，例如從 -10 V 加到 -100 V，在可見光區的最大復合速率降低 3 個數量級之多，而紅外光區的最大復合速率也降低了 2 個數量級。因此，我們即可推估有越多的載子可被電極收集，代表元件產生較大的光電流。表 4.1 所列為我們所計算出在可見光區與紅外光區的總電流密度 (total current density,  $J_{total}$ ) 以及復合電流密度 (recombination current density,  $J_{recomb}$ )。

我們可以看到，250 nm 的元件於 -10V 的情況下，在可見光區其  $J_{total}$  達  $4.1 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ ，而  $J_{recomb}$  僅  $4.1 \times 10^{-10} \text{ mA/cm}^2$ 。當模擬條件套用到了 8.3  $\mu\text{m}$  的膜厚時， $J_{total}$

(a)



(b)

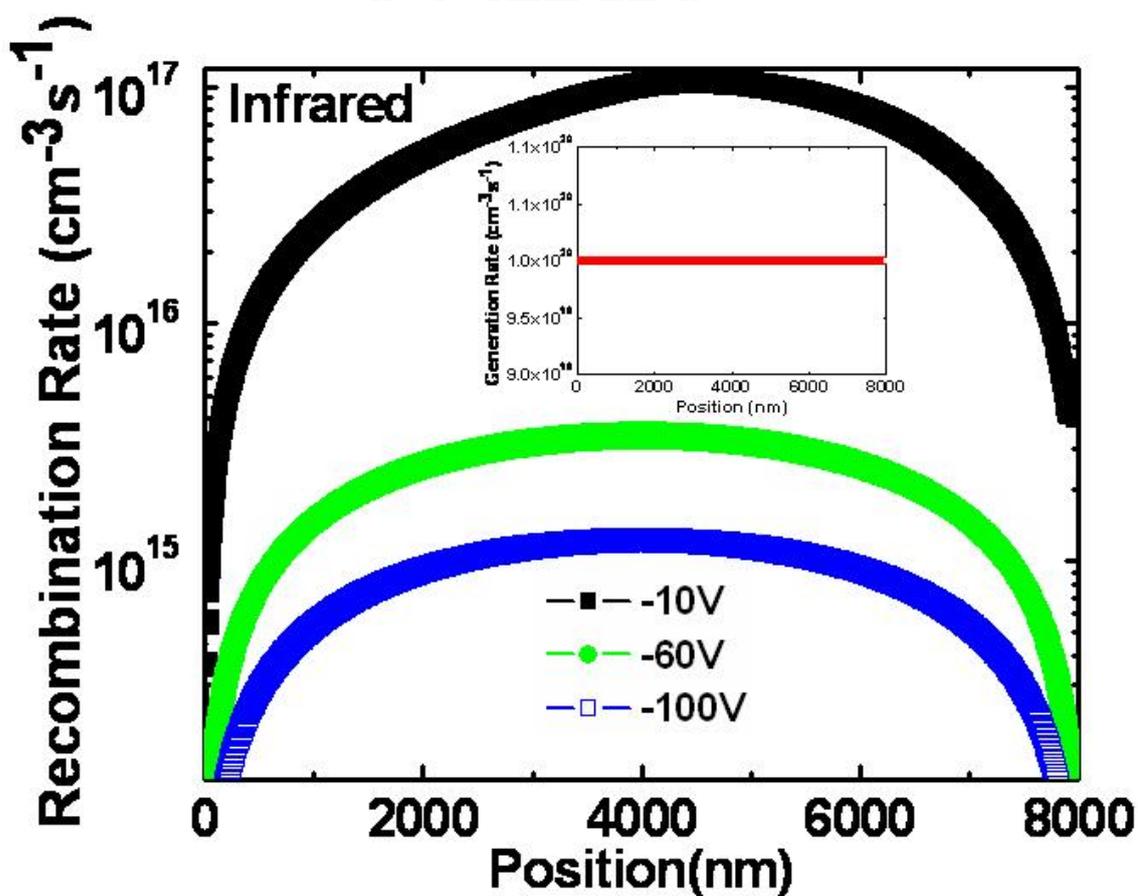


圖 4.8 主動層厚度為  $8.3 \mu\text{m}$  的元件之復合速率於 (a) 可見光區; (b) 紅外光區。

表 4.1 計算 250 nm 與 8.3 μm 膜厚在可見光區  
或紅外光區之總電流密度以及復合電流密度。

Device		Voltage (V)	$J_{total}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{recomb}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Visible range	Thickness=250 nm	-10	$4.1 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-10}$
	Thickness=8 μm	-10	$1.8 \times 10^{-9}$	$3.6 \times 10^{-5}$
		-100	$3.9 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-8}$
Infrared range	Thickness=8 μm	-10	$3.1 \times 10^{-3}$	$9.5 \times 10^{-3}$
		-100	$1.9 \times 10^{-2}$	$9.5 \times 10^{-4}$

迅速降到只有  $1.8 \times 10^{-9}$  mA/cm<sup>2</sup>，而  $J_{recomb}$  也增加至  $3.6 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup>，這顯示出了主動層內產生大量載子復合的機率。若是將偏壓換成 -100 V 的條件， $J_{total}$  立即上升至  $3.9 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>， $J_{recomb}$  減少到  $3.1 \times 10^{-8}$  mA/cm<sup>2</sup>，此時載子復合速率下降使得 IPCE 變高。

看完了可見光的部份，接著再來討論紅外光區的情況。膜厚為 8 μm 其總電流密度與復合電流密度在逆偏為 -10 V 時均相當大，分別為  $3.1 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> 與  $9.5 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>。與可見光部分相似的是，加大逆偏壓同樣使得總電流密度上升至  $1.9 \times 10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup>，復合電流密度下降至  $9.5 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>。

因此，由以上計算的結果，支持了我們原有的想法，以及量測到 IPCE 隨電壓增加之機制。

#### 4.4.4 有機光偵測器之頻率響應量測結果

對於有機光偵測器的應用，例如當作有機距離感測器內部的一個元件，其反應速度是相當重要的，因為在陣列化的裝置裡，掃描的速度必然受限於最慢的元件，太高的掃描速度對於訊號的分析是相當困難的。此外，若是元件能操作在高頻範圍，我們也能以鎖相迴路濾掉雜訊。由於距離感測器最主要是由有機發光光源以及有機光偵測器兩部份構成，有機發光二極體的反應皆相當的快，再加上有機光偵測器的元件反應速度會隨著主動層的厚度變厚而變慢，因此我們必須了解這部份的頻率響應。

頻率響應的量測方法如同先前所說明，是由市售的無機 LED 當作光源，其放光峰值在 650 nm，並給予 5 V 的操作偏壓，調變的頻率由 100 Hz 到 10 kHz 甚至更高。至於有機光偵測器是給予 -10 V 的偏壓，並且與轉阻放大器連接。圖 4.9 為光偵測器在 650 nm 的光線照射下的反應，其中圖 4.9 (a-b) 為 250 nm 厚的主動層而圖 4.9 (c-d) 為 8.3 μm。

根據四張圖所顯示出的結果，無機 LED (黑色實心方塊) 在 100 Hz 與 10 kHz 的操

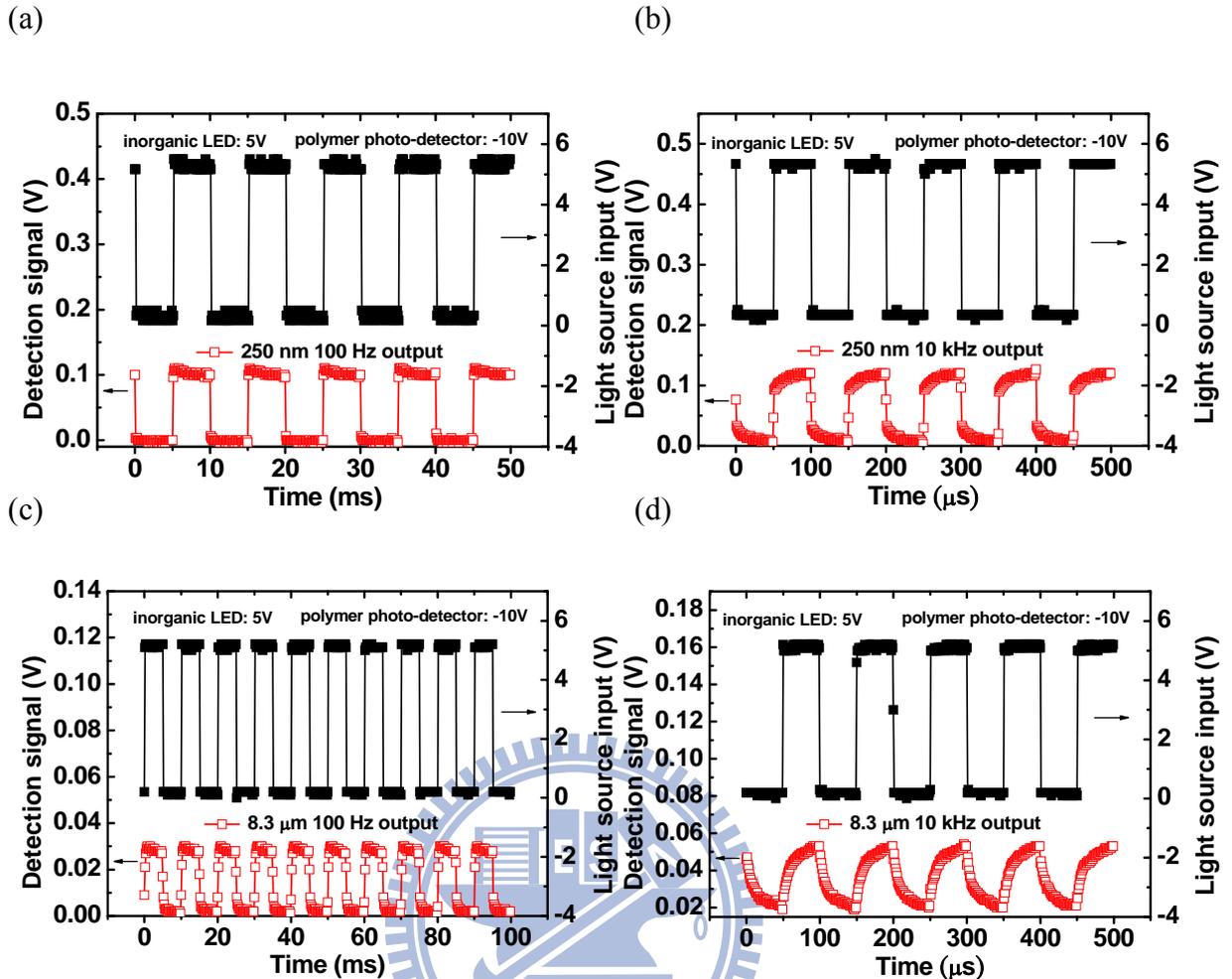


圖 4.9 光偵測器之頻率響應於不同厚度之主動層：(a) 250 nm，100 Hz; (b) 250 nm，10 kHz; (c) 8.3  $\mu$ m，100 Hz; (d) 8.3  $\mu$ m，10 kHz。

作頻率都可跟上方波。而在光偵測器的部分，250 nm 以及 8.3  $\mu$ m 厚的主動層在 100 Hz 的操作頻率下，大致上也跟的相當良好。當頻率上升到 10 kHz 時，250 nm 的元件響應仍接近方波，可是對 8.3  $\mu$ m 的元件已經趨近於三角波了。雖然繼續提高頻率仍有反應，但我們評估在實際應用上可能難以製成大面積化的陣列結構，因此預測較厚的有機光偵測器其頻率響應的極限大約在 10 kHz。

## 4.5 以 TracePro 模擬塑膠透鏡之光學特性

為了使距離感測器在應用上能更加優良，因此有機發光二極體若能在相同偏壓下，就能讓有機光偵測器接收到更強的訊號，則可提升感測距離、效率及元件使用壽命。

而我們所想到的方法是裝設一個集中光線，使輻射狀發出的 PLED 光源能夠形成平行光，以便在碰到目標物能夠被反射回光偵測器。然而要大量測試各種大小及曲率半徑的透鏡不但耗時費力，也相當耗費金錢。我們決定以模擬的技術了解何種形狀較理想，並搭配 PDMS 可簡易被製成透明製品的特性，製作幾種尺寸來實際量測。

首先，我們先以本實驗室現有的市售透鏡為出發點，此透鏡為半徑 10 mm 的半圓形凸透鏡，經過實際量測證實的確有聚光的效果，這部份將在下一節說明。於是模仿此現有透鏡，以試管製作形狀相近之塑膠透鏡，如圖 4.10 (a) 所示。自製的塑膠透鏡經量測的結果也顯示與市售透鏡有相近的功能（在下節中說明），因此本論文模擬了幾種透鏡的規格來找出適合的尺寸。

圖 4.10 (b) 所示為透鏡外型的幾個重要參數， $r$  為半徑、 $h$  為高度、 $t$  為厚度，我們可以根據  $r$  與  $h$  算出曲率半徑 (radius of curvature)  $R_c$  [66]，如 (4.1) 式：

$$R_c = \frac{h^2 + r^2}{2h} \quad (4.1)$$

再代入材料的折射率  $n$  即可得到透鏡的焦距  $f'$ ，如 (4.2) 式：

$$f' = \frac{R_c}{n-1} \quad (4.2)$$

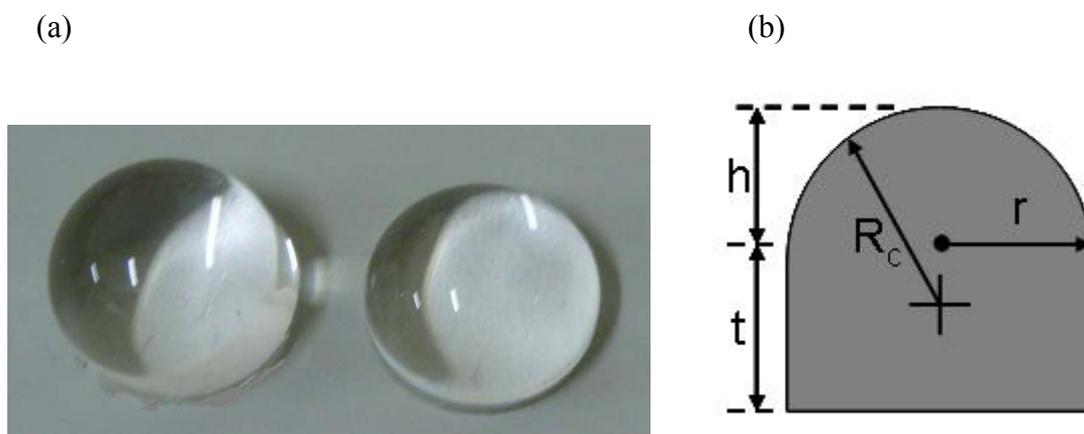


圖 4.10 PDMS lens：(a) 半徑  $r = 10.9$  mm，高  $h = 8$  mm；(b) 高度、厚度、半徑與曲率半徑的符號示意圖。

我們實驗室現有的市售透鏡經過計算後，焦距大約為 20 mm。而 ITO 玻璃的厚度僅 0.7 mm，可想而知若直接將透鏡貼在 PLED 上 (如圖 4.11 a)，是不會位於焦點上的。所以我們也做了透鏡距離 PLED 一段距離 (如圖 4.11 b) 的模擬，使光源落在透鏡之焦點上。這種方法有個缺點，就是透鏡是懸空的，對於實驗架設有很高的難度。於是我們仿照市售無機 LED 的外觀，模擬半圓透鏡加上一段厚度  $t$  (如圖 4.11 c)，觀察能否獲得不錯的效果。

所有的模擬皆套用以下的條件當作光源，如表 4.2 所示。我們也假設當時的環境為室溫 300 K，光源波長為 780 nm 並為 Lambertian 的角度分布，光線數為 10 萬條，光通量為 10000 lm。由於我們要作的模擬是依據加入 lens 前後提升照度的倍數判斷有無效果，所以在此假設的光通量雖比實際大上幾個數量級，但只是同時把所有數據放大，並且讓我們得到的數字簡潔。圖 4.12 即為 PLED 光源加上 lens 後的示意圖，其中 observer 為半徑 15 mm 的觀察面，與 PLED 距離 10 cm。只要先得到不加 lens，只有 PLED 照射到 observer 上的照度，之後再加上 lens 得到第二個照度，兩個數據相除就可知道成效如何。

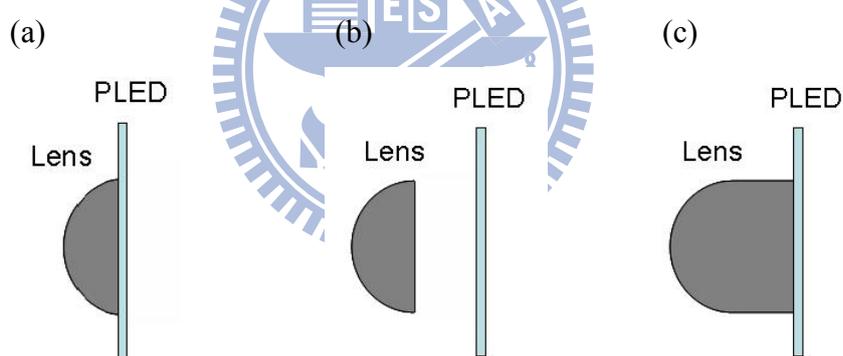


圖 4.11 幾種塑膠透鏡的架設方式示意圖：(a) 半圓形透鏡直接貼在 PLED 上；(b) 半圓形透鏡距離 PLED 一段距離；(c) 加上一段厚度的半圓形透鏡貼在 PLED 上。

表 4.2 PLED 光源的模擬參數。

材料	折射率	反射率	厚度
Glass	1.52	--	0.7 mm
ITO	1.9	--	150 nm
Super Yellow (SY)	1.75	--	60 nm
Al	--	100%	100 nm
PDMS	1.43	--	見表 4.3



圖 4.12 PLED 光源加上 lens 後的示意圖。

(a)

(b)

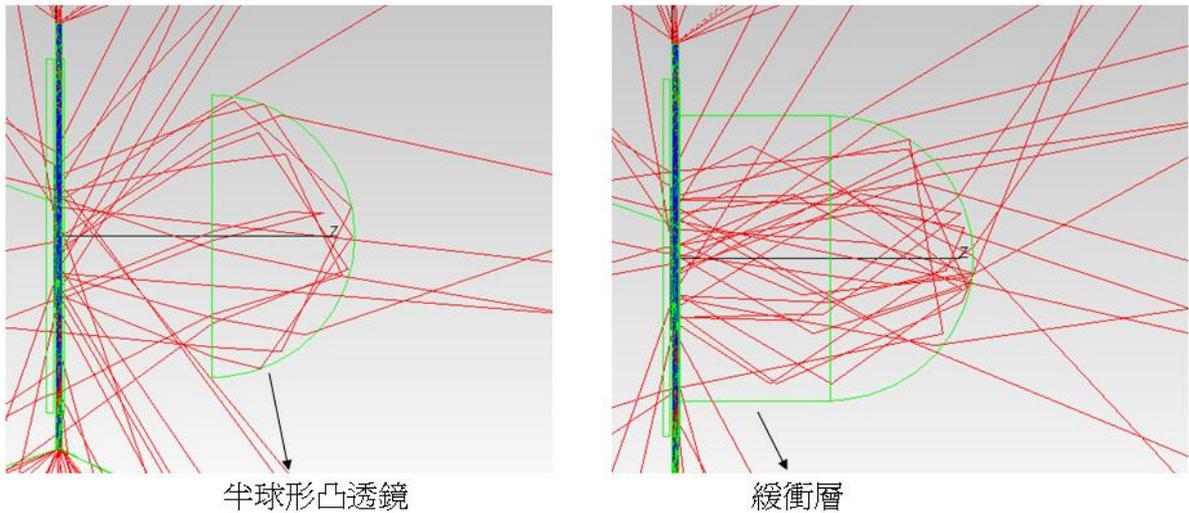


圖 4.13 半球形凸透鏡加上緩衝層前後之光線走向：(a) 透鏡與光源相隔一段距離；(b) 加入緩衝層之透鏡。

設定好以上條件後，我們即可做初步的模擬。圖 4.13 (a) 所示為半球形凸透鏡與光源相隔一段距離之情況，由圖可知有些光線在到達透鏡前就散失。圖 4.13 (b) 為加入緩衝層後的結果，所謂的緩衝層其實就是 PDMS，與透鏡材質相同。由於 ITO 玻璃與空氣的折射率有差距，使得光線易在玻璃內部產生全反射，因此加入緩衝層可增加些許光線輸出。另一方面，還可製造出一個完整的環境，因為 PDMS 的折射率也比空氣大，所以在傳輸光線的過程中可盡量讓光線“鎖”在內部。以下，本論文也會呈現有加入緩衝層這個厚度  $t$ ，或是沒加入的模擬結果，如圖 4.14 與表 4.3。

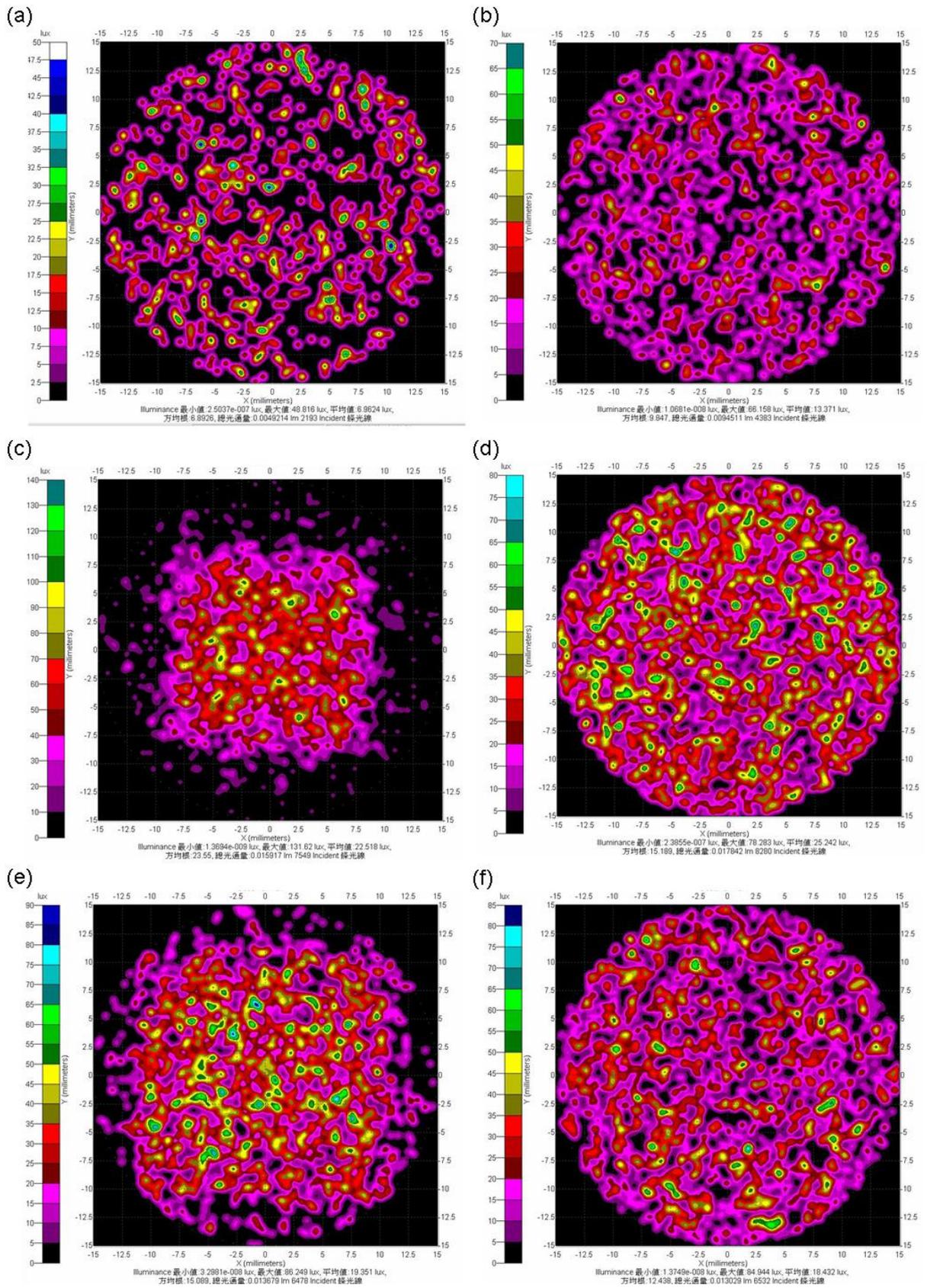


圖 4.14 模擬 PLED 光源加上  $r=10$  mm 半球形之 lens 前後的照度：(a) 未加 lens；(b) 貼緊光源；(c) 距離 10 mm；(d) 有緩衝 10 mm；(e) 距離 23.3 mm；(f) 有緩衝 23.3 mm。

表 4.3 Lens 與 PLED 光源距離以及有無緩衝層之參數。

	無 lens	r=10 mm 半球形凸透鏡				
Lens 與 PLED 距離 (mm)	--	0	10	10(緩衝)	23.3	23.3m(緩衝)
觀察面照度 (lux)	6.9624	13.371	22.518	25.242	19.351	18.432

表 4.3 為根據圖 4.14 所整理出的平均照度。由數據可看出，加入一個半球形凸透鏡貼在 ITO 玻璃上會提升 2 倍左右，而距離 10 mm 並加入緩衝的話大約可提升 4 倍，比起沒加緩衝還稍微大一點。另外，代入  $r = h = 10$  mm，以及 PDMS 的折射率  $n = 1.43$ ，可算出焦距  $f' = 23.3$  mm。我們推測沒有產生較大數值的原因可能是 PLED 的發光區相對於透鏡太大 (PLED 主動區為  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup>，透鏡半徑為 1 cm)，只有主動區中心點才能當做透鏡焦點，因此無法直接視 PLED 為點光源。雖然如此，我們很幸運的在模擬時已得到一個較好的數據，即 lens 與 PLED 距離 10 mm 且中間有緩衝層的條件。有了以上的結論，我們即製作模子與透鏡，完成的 PDMS 透鏡如圖 4.15 所示。其尺寸為  $r = 10.9$  mm， $h = 8$  mm， $t = 10$  mm，稍微與模擬的大小有些出入，而實際應用在近紅外光距離感測器的量測結果將在下一節作討論。

(a)



(b)



圖 4.15 以 PDMS 製作出的半球形凸透鏡：(a) 斜上方俯瞰圖；(b) 側視圖。

## 4.6 近紅外光距離感測器實際量測

為了過濾掉環境中的光線干擾，在光偵測器前方貼上可見光濾光片是必要的，這可以幫助我們濾掉波長小於 650 nm 之可見光。同時，由於 Super Yellow 做成的 PLED 是發黃光，前方也必須借助近紅外光轉換膜才能被光偵測器接收。而 PLED 與 PPD 最後還必須以黑色不透光膠帶包覆，僅露出主動區的部分，其原因有二，一是防止環境中的光線從 PPD 側面的玻璃進入主動區，二是防止接下來做反射式量測時，PLED 從側向跑出的光影響到 PPD。而這些量測皆使用直流式量測，當膜厚為 16.2  $\mu\text{m}$  的光偵測器操作在 -20 V，而 PLED 操作在 5~7 V，將 PLED 與 PPD 放置於同一平面且朝同一方向，並且兩者之間的距離  $D = 4\text{ cm}$ ，置一個物體於兩者前方，如圖 4.16 所示。

作距離感測時，因為光偵測器本身有兩個背景電流的來源，一是光偵測器本身的暗電流，二是環境中波長大於 650 nm 的光線使 PPD 產生的電流。所以我們必須先將 PLED 在打開前所讀到的電流值紀錄下來，之後 PLED 打開所得的值與未開的值相減，所得的值才是真正從偵測物體反射回來的光電流。

對於放置的偵測物體，本實驗室的學長已發表於期刊並做過一些討論，因白紙表面光滑且較不吸收光線，所以使用此材質會較易於感測[32]。而表 4.4 為改變量測距離對光電流的影響，以及改變 PLED 的驅動電壓對光電流的變化[56]。

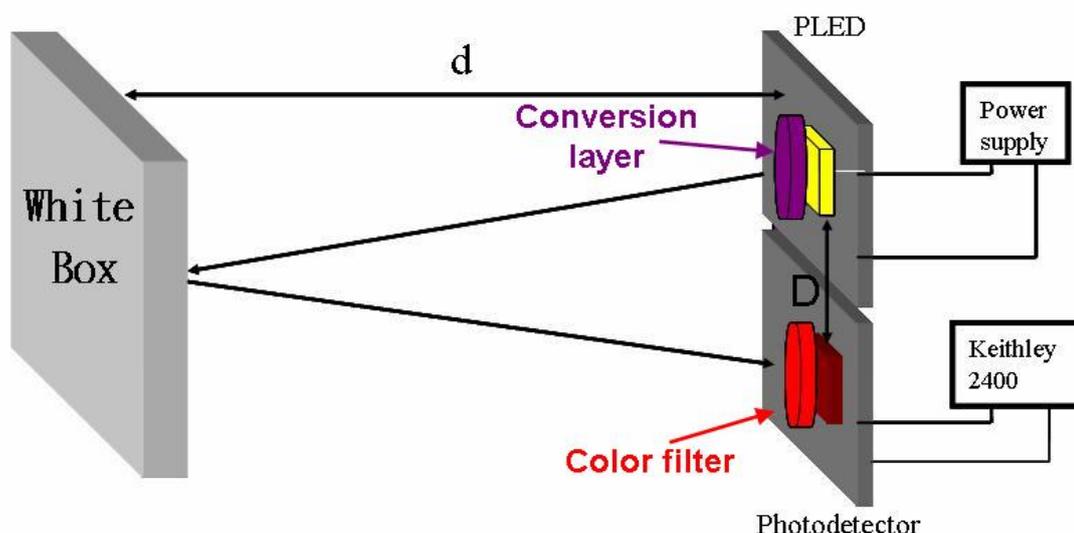


圖 4.16 反射式距離感測的示意圖。

表 4.4 未使用透鏡做近紅外光距離感測之結果[56]。

Distance Voltage	d = 3 cm	d = 5 cm	d = 7 cm	d = 10 cm
PLED: 5 V PPD: -20 V	45 nA	12 nA	7 nA	--
PLED: 6 V PPD: -20 V	55 nA	20 nA	11 nA	--
PLED: 7 V PPD: -20 V	65 nA	25 nA	14 nA	4 nA
PPD: -20 V (背景光電流)	300 nA	415 nA	452 nA	520 nA

由上表可知，當物體越靠近感測器時，PPD 的背景光電流就下降的越多，這是因為物體遮蓋掉了更多環境中的長波長光線，再加上偵測距離變短，所以相對上得到的光電流就越大。然而，在我們想作為應用的距離 (10 cm) 所得光電流僅 4 nA 左右，這個數值不到背景值的百分之一，因此在後端電路處理訊號時相當困難。

雖然以上的數據仍可經過後續的過濾並放大訊號，但若需用於陣列上會顯的複雜許多。再加上厚膜 PPD 的頻率響應太慢，降低了陣列掃描速度，因此我們最終是以本實驗室自製的 space-charge-limited transistor (SCLT) 驅動 PLED，以及將 PPD 的主動層厚度換成約 8  $\mu\text{m}$  的元件，也就是大約為紅光至近紅外光範圍的光偵測器。其中，這裡所用的 SCLT 為本實驗室 transistor 組的賴韋仁同學所提供，而 PLED 為徐文興同學製作，特此感謝。

由圖 4.7 (d) 可知，主動層厚度 8  $\mu\text{m}$  的 PPD 元件之 IPCE 峰值約在 650 nm，因此我們選擇了放光峰值也大約為 650 nm 的 RP 158 作為 PLED 的主動層材料。並且分別製作單層 PLED 元件與雙層 PLED 元件，單層元件結構為 ITO/ PEDOT (40 nm)/ RP 158 (60 nm)/ Ca (35 nm)/ Al (100 nm)，雙層元件結構為 ITO/ PEDOT (40 nm)/ CTFB (20 nm)/ RP 158 (60 nm)/ Ca (35 nm)/ Al (100 nm)。製作完成的元件經量測結果如圖 4.17 所示，其主動區面積為 1  $\text{cm}^2$ 。我們可看出加了 CTFB 之雙層元件其效率較單層的來的高，其原因應該是 CTFB 為電洞傳輸層，同時又可當作電子阻擋層，使得電子與電洞在主動區內部結合的機率增加，使得 PLED 的效率上升。

雖然以 RP 158 製作 PLED 元件確實可提升光電流，使光電流比上背景電流的比例大於百分之一。但 RP 158 相當少且珍貴，所以後來又加上了 Green B 作為主體材料以降低 RP 158 的使用量，結構為 ITO/ PEDOT (40 nm)/ CTFB (20 nm)/ Green B : RP 158

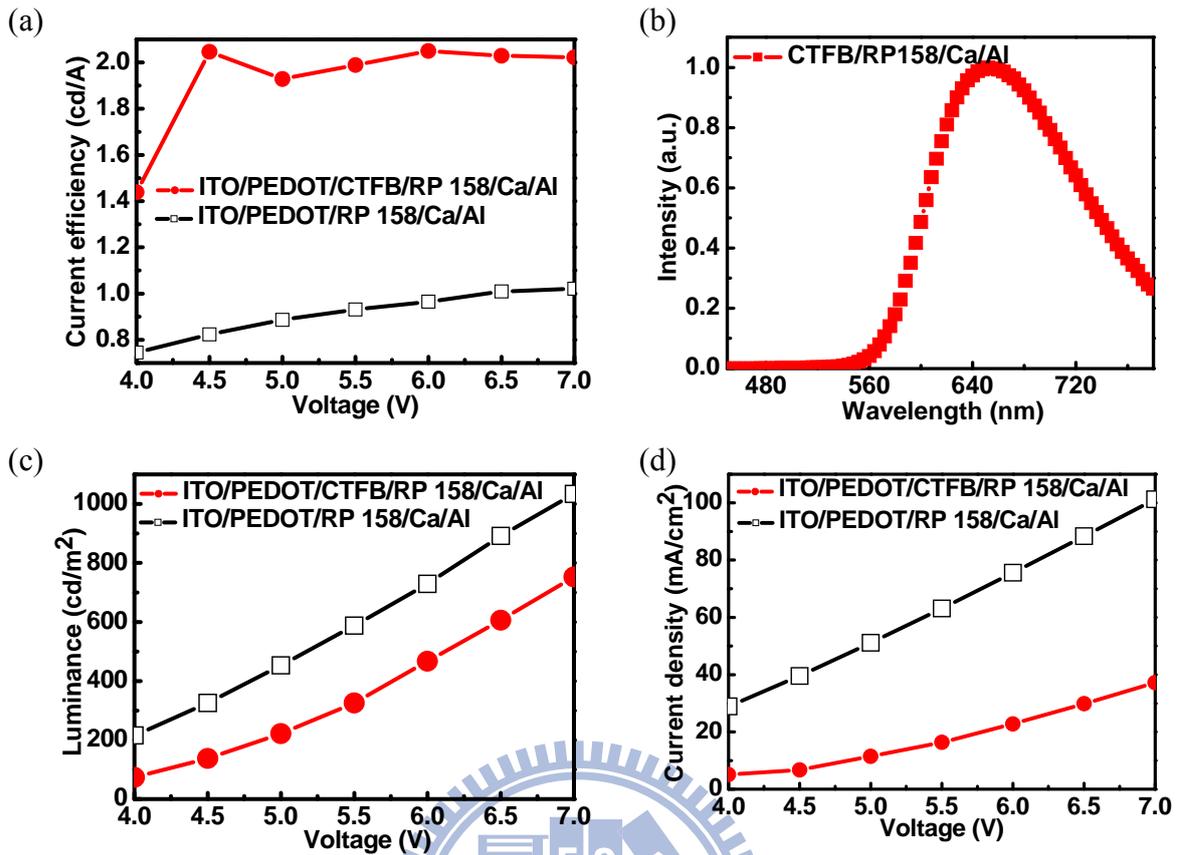


圖 4.17 以 RP 158 製作之單、雙層 PLED 元件特性比較圖 [56]。

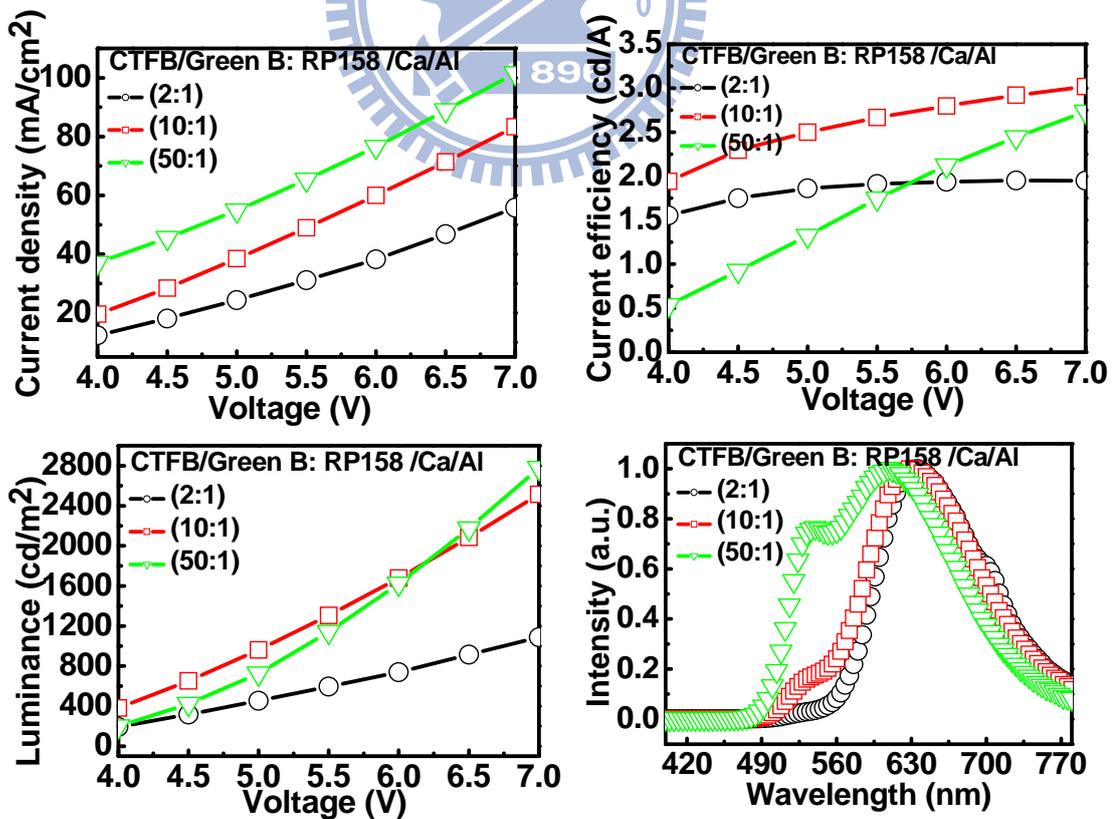


圖 4.18 以 Green B : RP 158 製作不同比例之 PLED 元件特性比較圖 [56]。

(60 nm)/ Ca (35 nm)/ Al (100 nm)，其中 Green B : RP 158 分別有 2:1、10:1、50:1 三種比例。其量測結果如圖 4.18，可看出以 10:1 的結果較好，因為其效率較高且較偏紅光。

有了以上的改進，如 PPD 的主動層變薄、更換 PLED 光源，我們仍試著增強光電流，因此加入透鏡作為聚焦的用途。首先，將 PPD 移至 PLED 的正前方約 10 cm 處，並分別以市售透鏡及自製塑膠透鏡貼於 PLED 前方，如圖 4.19 所示。我們測得加上兩種透鏡的光電流確實有放大，見表 4.5。由於市售透鏡的焦距大約為 1 cm，因此可想而知直接貼於 PLED 上並不會位於焦點，若置於 PLED 前方 1 cm 處，則可得到接近 40 nA 之光電流，但這麼做會較麻煩，反而不如自製透鏡，且若需製作成陣列也可自行以便宜的方法取得許多透鏡。不僅如此，這也顯示出與我們的模擬相近 (大約放大四倍)，令人相當興奮。此外，作為距離感測器實際量測使用的自製透鏡尺寸是  $r = 10.9 \text{ mm}$ ， $h = 8 \text{ mm}$ ， $t = 10 \text{ mm}$ 。

由於 SCLT 在主動區面積為  $0.01 \text{ cm}^2$  的最大提供電流約為 0.2 mA，因此以理論推算當 SCLT 主動區面積為  $1 \text{ cm}^2$  時，可提供驅動 PLED 的最大電流為 20 mA。於實際距離感測時先以 Keithley 2400 提供 20 mA 的穩定電流，如圖 4.20 (b) 所示。然而加上自製的透鏡後，由 PLED 發出的光有可能在進入透鏡時散射到光偵測器，影響到真正的結果。因此，我們在 PLED 與 PPD 皆打開並且前方未放置偵測物體的情況下，記錄下此時的電流值，稱為  $I_1$ ，如圖 4.20 (a)。之後再加入偵測物體量測電流值，稱為  $I_2$ ，如圖 4.20 (b)。

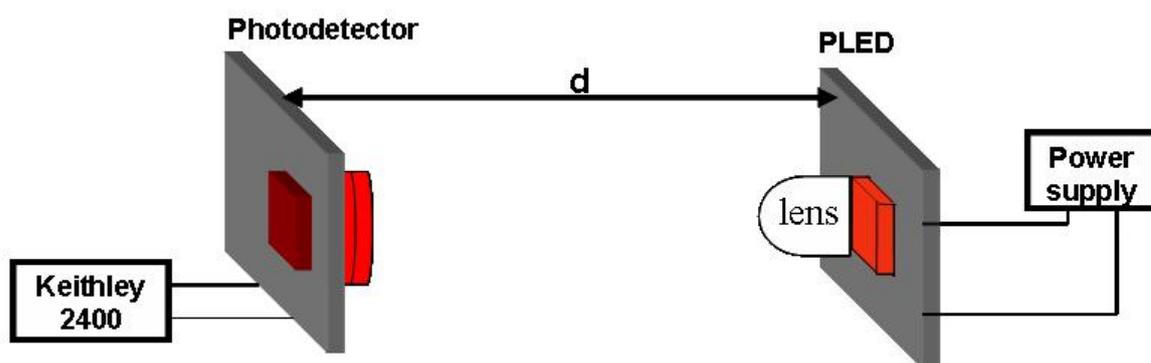


圖 4.19 利用透鏡做直射式距離感測示意圖。

表 4.5 直射式距離感測使用透鏡前後之結果。

	無透鏡	市售透鏡	自製透鏡
$d = 10 \text{ cm}$	10 nA	25 nA	40 nA

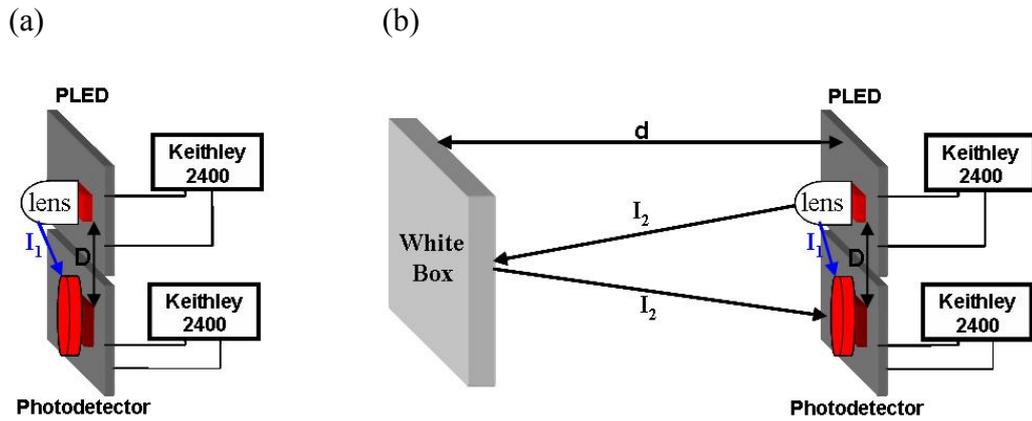


圖 4.20 利用透鏡做反射式距離感測示意圖：(a) 前方無物體時；(b) 前方有偵測物時。

表 4.6 反射式距離感測使用透鏡前後之結果[56]。

d = 10 cm	驅動 PLED 電流	PPD 操作於 -20 V 之背景電流	打開 PLED，PPD 增加的光電流	打開 PLED，加上透鏡時 PPD 增加的光電流
RP 158	20 mA	400 ~ 450 nA	15 nA	30 nA
Green B : RP 158 (2:1)			12 nA	21 nA
Green B : RP 158 (10:1)			9 nA	17 nA

經過  $I_2 - I_1$  之結果即為真正從 PLED 打到反射物的光線被 PPD 偵測到之光電流值，量測的結果列於表 4.6。由表可知加入塑膠透鏡的確有所幫助，使光電流值上升兩倍左右。

# 第五章 結論

對於本篇論文之中所提到的光偵測器以及結合數個部份組合而成的距離感測器，我們將簡短的整理出以下幾點結論：

一、光偵測器方面，

1. 針對主動層以 P3HT : PCBM 製作的 bulk heterojunction 元件，其主動層厚度從數百奈米增加到微米等級時，其 IPCE 明顯會移向近紅外光波段的這個現象，我們再次檢視了一遍。雖然先前發表的文獻[31]已經提出此現象為 exciplex 對近紅外光的吸收，而我們再參考了國外的 S. Cook 團隊給予的意見之後，並且以 UV-visible 做了確認，發現絕大部分的近紅外光吸收應是來自 PCBM 的貢獻。即使如此，加入 P3HT 可創造 exciton 拆解的界面與電荷的傳輸路徑，仍有一定的好處。
2. 較薄的主動層其主要吸收 650 nm 以下的可見光波段，貢獻來自 P3HT。較厚的主動層在提升至某個厚度可藉由施加更大的逆偏壓而同時吸收可見光與近紅外光，或是施加些許偏壓只吸收近紅外光，可做為可調變吸收波段的光偵測器。若是厚到一定程度，則僅有近紅外光的反應，且必須施加更大偏壓來建立更大的電場，以獲得較大的 IPCE。
3. 以理論模擬光偵測器的做法也支持了我們的想法。例如對厚膜加大逆偏壓可同時降低可見光區與近紅外光區的復合電流，而總電流增加。另外，薄膜於 -10 V 獲得的復合電流較厚膜來的小，無論是對於可見光區或紅外光區皆一樣。
4. 以市售峰值在 650 nm 的無機 LED，並給予 5 V 的偏壓作為光源，而光偵測器操作在 -10 V。對於 250 nm 厚的光偵測器其頻率響應可到達 10 kHz 或更高，較厚的 8.3  $\mu\text{m}$  元件則可發現訊號從方波即將變成三角波。因此我們初步判定，目前製作陣列化的裝置，其最高操作速度約在 10 kHz。

二、距離感測器方面，

- 1 以光學模擬軟體 TracePro 先建立好一個環境，有機發光二極體與有機光偵測器互相面對的情況下，再模擬各種形狀與尺寸的 PDMS 透鏡套用進來會得到怎樣的結果。不僅省時省力，並節省經費，最值得的是與實際量測結果相近。在模擬時以  $r = h = t = 10 \text{ mm}$  的 PDMS 透鏡貼於 PLED 上，並與 PPD 相距 10 cm，可增大約四倍的照度。

2.對於以上的情況實際製作 PDMS 透鏡並做量測。雖然尺寸為  $r = 10.9 \text{ mm}$ ， $h = 8 \text{ mm}$ ， $t = 10 \text{ mm}$ ，與模擬時稍有出入，但在 PLED 與 PPD 面對面的量測得到放大四倍左右的光電流。在反射式的距離感測方面也得到約兩倍的放大光電流效果，可以稍微簡化後端電路在設計時的難度。



## 參考文獻

- [1] <http://www.robotworld.org.tw/index.htm?pid=22/>
- [2] Peter Peumans, “Organic thin-film photodiodes”, Princeton University, Ph.D., 2004.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>”, J. Chem. Soc., Chem. Commun., Vol. 1977, pp. 578-580, 1977.
- [4] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/)
- [5] <http://oledtech.blogspot.com/>
- [6] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, “Organic electroluminescent diodes”, Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 913-915, 1987.
- [7] 陳金鑫，黃孝文，OLED-夢幻顯示器 Materials and Devices-OLED材料與元件，初版，五南圖書，台北市，2007年12月。
- [8] 呂伯彥，「OLED材料的發展」，2003年。
- [9] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers”, Nature, Vol. 347, pp. 539-541, 1990.
- [10] G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, “Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction”, J. Appl. Phys., Vol. 95, pp. 5773-5777, 2004.
- [11] S. R. Tseng, S. C. Lin, H. F. Meng, H. H. Liao, C. H. Ye, H. C. Lai, and S. F. Horng, “General method to solution-process multilayer polymer light-emitting diodes”, Appl. Phys. Lett., Vol. 88, pp. 163501, 2006.
- [12] 趙宇強，「垂直式高分子金屬基極電晶體」，國立交通大學，博士論文，民國97年。
- [13] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power”, J. Appl. Phys., Vol. 25, pp. 676-677, 1954.
- [14] Sam-Shajing Sun, Niyazi Serdar Sariciftci, Organic photovoltaics: mechanism, materials, and devices, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- [15] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell”, Appl. Phys. Lett., Vol. 48, pp. 183-185, 1986.
- [16] Jiangeng Xue, Soichi Uchida, Barry P. Rand, Stephen R. Forrest, “Asymmetric tandem

- organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions”, Appl. Phys. Lett., Vol. 85, pp. 5757-5759, 2004.
- [17] K. M. Coakley, M. D. McGehee, “Conjugated Polymer Photovoltaic Cells”, Chem. Mater., Vol. 16, pp. 4533-4542, 2004.
- [18] R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, “The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices”, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 6, pp. 1379-1394, 1994.
- [19] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl, “Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells”, Appl. Phys. Lett., Vol. 62, pp. 585-587, 1993.
- [20] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, “Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C<sub>60</sub> heterojunction photovoltaic cell”, Appl. Phys. Lett., Vol. 68, pp. 3120-3122, 1996.
- [21] Leif A. A. Pettersson, Lucimara S. Roman, Olle Inganäs, “Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films”, J. Appl. Phys., Vol. 86, pp. 487-496, 1999.
- [22] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. R. Andersson, O. Inganäs, “Photoluminescence quenching at a polythiophene/C<sub>60</sub> heterojunction”, Phys. Rev. B, Vol. 61, pp. 12957-12963, 2000.
- [23] Tom J. Savenije, John M. Warman, Albert Goossens, “Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer”, Chem. Phys. Lett., Vol. 287, pp. 148-153, 1998.
- [24] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, K. Müllen, “Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures”, Phys. Rev. B, Vol. 59, pp. 15346-15351, 1999.
- [25] G. Yu, A. J. Heeger, “Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions”, J. Appl. Phys., Vol. 78, pp. 4510-4515, 1995.
- [26] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, “Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks”, Nature, Vol. 376, pp. 498-500, 1995.
- [27] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, “Polymer Photovoltaic Cells:

- Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions”, Science, Vol. 270, pp. 1789-1791, 1995.
- [28] Gang Li, Vishal Shrotriya, Jinsong Huang, Yan Yao, Tom Moriarty, Keith Emery, Yang Yang, “High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends”, Nature Materials, Vol. 4, pp. 864-868, 2005.
- [29] Harald Hoppe, Niyazi Serdar Sariciftci, “Organic solar cells: An overview”, J. Mater. Res., Vol. 19, pp. 1924-1945, 2004.
- [30] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [31] Chia-Ming Yang, Pei-Yu Tsai, Sheng-Fu Horng, Kuan-Chen Lee, Shin-Rong Tzeng, Hsin-Fei Meng, “Infrared photocurrent response of charge-transfer exciton in polymer bulk heterojunction”, Appl. Phys. Lett., Vol. 92, pp. 083504, 2008.
- [32] En-Chen Chen, Shin-Rong Tseng, Jia-Hong Ju, Chia-Ming Yang, Hsin-Fei Meng, Sheng-Fu Horng, Ching-Fong Shu, “Polymer infrared proximity sensor”, Appl. Phys. Lett., Vol. 93, pp. 063304, 2008.
- [33] Lukas Bürgi, Reto Pfeiffer, Mario Mücklich, Peter Metzler, Michael Kiy, Carsten Winnewisser, “Optical proximity and touch sensors based on monolithically integrated polymer photodiodes and polymer LEDs”, Org. Electron., Vol. 7, pp. 114-120, 2006.
- [34] L. B. Smilowitz, “Conjugated polymers: modern electronic materials”, IEEE Circuits and Devices Magazine, Vol. 10, pp. 19-23, 1994.
- [35] A. B. Walker, A. Kambili, S. J. Martin, “Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices”, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 14, pp. 9825-9876, 2002.
- [36] S.M. Sze, Semiconductor Devices: Physics and Technology, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [37] J. Shinar, Organic light-emitting devices: a survey, Springer, New York, 2004.
- [38] M. A. Lambert, P. Mark, Current Injection in Solids, New York: Academic, 1970.
- [39] P. N. Murgatroyd, “Dimensional considerations for space-charge conduction in solids”, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 3, pp. 1488-1490, 1970.
- [40] J. Frenkel, Phys. Rev., Vol. 54, pp. 647, 1938.
- [41] 楊家銘, 「有機三重態太陽能電池與有機紅外線偵測器」, 國立清華大學, 博士論文, 民國 97 年。
- [42] 廖華賢, 「共軛高分子發光二極體中三重態激子與極化子之形成」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國 92 年。
- [43] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Muckl, “Device physics of organic light-emitting diodes

- based on molecular materials”, Org. Electron., Vol. 2, pp. 1-36, 2001.
- [44] M. A. Baldo, D. F. O’Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, “Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices”, Nature, Vol. 395, pp. 151-154, 1998.
- [45] G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, “Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity”, Appl. Phys. Lett., Vol. 64, pp. 3422-3424, 1994.
- [46] S. R. Forrest, D. D. C. Bradley, M. E. Thompson, “Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices”, Adv. Mater., Vol. 15, pp. 1043-1048, 2003.
- [47] 林巧奇, 「微透鏡陣列應用於促進平面型發光元件外部量子效率之研究」, 國立東華大學, 碩士論文, 民國 94 年。
- [48] 訊技科技, TracePro快速學習手冊, 五南圖書, 台北市, 2007 年。
- [49] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, “Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer”, Appl. Phys. Lett., Vol. 75, pp. 1679-1681, 1999.
- [50] Antonio Facchetti, “Semiconductors for organic transistors”, Materials Today, Vol. 10, pp. 28-37, 2007.
- [51] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, “Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers”, Nature, Vol. 401, pp. 685-688, 1999.
- [52] Jan C. Hummelen, Brian W. Knight, F. LePeq, Fred Wudl, Jie Yao, Charles L. Wilkins, “Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives”, J. Org. Chem., Vol. 60, pp. 532-538, 1995.
- [53] E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B. -H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, T. M. Klapwijk, “Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters”, Nat. Mater., Vol. 2, pp. 678-682, 2003.
- [54] M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, “Characterization of treated indium–tin–oxide surfaces used in electroluminescent devices”, J. Appl. Phys., Vol. 86, pp. 1688-1692, 1999.
- [55] S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, C. F. Kwong, “Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices”,

Appl. Phys. A: Materials Science & Processing, Vol. 68, pp. 447-450, 1999.

- [56] 徐文興，「全高分子元件組成的紅光近紅外光距離感測器」，國立清華大學，碩士論文，民國 98 年。
- [57] Yan Yao, Hsiang-Yu Chen, Jinsong Huang, Yang Yang, “Low voltage and fast speed all-polymeric optocouplers”, Appl. Phys. Lett., Vol. 90, pp. 053509, 2007.
- [58] Peter J. Brown, D. Steve Thomas, Anna Köhler, Joanne S. Wilson, Ji-Seon Kim, Catherine M. Ramsdale, Henning Sirringhaus, Richard H. Friend, “Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene)”, Phys. Rev. B, Vol. 67, pp. 064203, 2003.
- [59] Patrick G. Nicholson, Virginia Ruiz, Julie V. Macpherson, Patrick R. Unwin, “Effect of composition on the conductivity and morphology of poly(3-hexylthiophene)/gold nanoparticle composite Langmuir–Schaeffer films”, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 8, pp. 5096-5105, 2006.
- [60] E. Perzon, X. Wang, F. Zhang, W. Mammo, J. L. D. P. D. L. Cruz, O. Inganäs, F. Langa, M. R. Andersson, “Design, Synthesis and Properties of Low Band Gap Polyfluorenes for Photovoltaic Devices”, Synthetic Met., Vol. 154, pp. 53-56, 2005.
- [61] Martin H. Petersen, Ole Hagemann, Kim T. Nielsen, Mikkel Jørgensen, Frederik C. Krebs, “Low band gap poly-thienopyrazines for solar cells—Introducing the 11-thia-9,13-diaza-cyclopenta[b]triphenylenes”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 91, pp. 996-1009, 2007.
- [62] J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, G. Li, and Y. Yang, “Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 130, pp. 16144-16145, 2008.
- [63] S. Cook, H. Ohkita, Y. Kim, J. J. B. Smith, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, “A photophysical study of PCBM thin films”, Chem. Phys. Lett., Vol. 445, pp. 276-280, 2007.
- [64] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. Ha, M. Ree, “A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells”, Nat. Mater., Vol. 5, pp. 197-203, 2006.
- [65] Y. X. Wang, S. R. Tseng, H. F. Meng, K. C. Lee, C. H. Liu, S. F. Horng, “Dark carrier recombination in organic solar cell”, Appl. Phys. Lett., Vol. 93, pp. 133501, 2008.

- [66] F. C. Chen, W. K. Huang, C. J. Ko, “Self-Organization of Microlens Arrays Caused by the Spin-Coating-Assisted Hydrophobic Effect”, IEEE Photonics Technol. Lett., Vol. 18, pp. 2454-2456, 2006.

